UNIVERSITÉ DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le titre de Docteur de l'Université de Nancy

MENTION SCIENCES

PAR

M. JEAN DE GREIFT

DOCTEUR EN SCIENCES CHIMIQUES

1re Thèse. — *Contribution à l'étude des Amalgames.*

2e Thèse. — *Proposition donnée par la Faculté.*

Soutenues le 13 Mars 1912 devant la Commission d'examen.

Président : M. Guntz

Examinateurs { MM. Grignard, Muller

ANVERS

IMPRIMERIE J.-E. BUSCHMANN, REMPART DE LA PORTE DU RHIN

1912

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547216_0061

UNIVERSITÉ DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le titre de Docteur de l'Université de Nancy

MENTION SCIENCES

PAR

M. JEAN DE GREIFT

DOCTEUR EN SCIENCES CHIMIQUES

1re Thèse. — *Contribution à l'étude des Amalgames.*

2e Thèse. — *Proposition donnée par la Faculté.*

Soutenues le 13 Mars 1912 devant la Commission d'examen.

ARAD. GAT. BIBL.

Président : M. Guntz

Examinateurs MM. Grignard, Muller

ANVERS

IMPRIMERIE J.-E. BUSCHMANN, REMPART DE LA PORTE DU RHIN

1912

UNIVERSITÉ DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. FLOQUET, ✻, I ✪

Assesseur

M. PETIT, ✻ I ✪, ✪

Professeurs honoraires

MM. HALLER, C ✻, I ✪ ; BLONDLOT, O ✻, I ✪ ;
CARTAN, ✻, I ✪ ; BLAISE, I ✪

Chargé de cours honoraire

M. MILLOT, I ✪

Professeurs

MM. LE MONNIER, ✻, I ✪, ✪ *Botanique.*
FLOQUET, ✻, I ✪ . . *Analyse.*
THOULET, ✻, I ✪ . . *Géologie et Minéralogie.*
MOLK, ✻, I ✪ . . . *Mécanique rationelle.*
CUÉNOT, I ✪ . . . . *Zoologie.*
GUNTZ, ✻, I ✪ . . . *Chimie minérale.*
VOGT, I ✪ . . . . . *Mathématiques appliquées.*
PETIT, ✻, I ✪, ✪ . . *Chimie agricole.*
MULLER, I ✪ . . . . *Chimie physique et électro-chimie.*
NICKLÈS, ✻, I ✪ . . *Géologie.*
MINGUIN, I ✪, ✪ . . *Chimie.*
GUTTON, I ✪ . . . . *Physique.*
ROTHÉ, I ✪ . . . . *Physique.*
GRIGNARD, I ✪ . . . *Chimie organique.*
GUYOT, I ✪ . . . . *Chimie appliquée à la teinture et à l'impression.*
WAHL, A ✪ . . . . *Chimie industrielle.*
HUSSON, A ✪ . . . *Calcul différentiel et intégral.*

Professeurs adjoints

MM. GAIN, I ✪ . . . . . *Botanique.*
BOUIN, I ✪, ✪ . . . *Zoologie appliquée.*

Maîtres de conférences

MM. MAUDUIT, I ✪ . . . *Electrotechnique.*
REBOUL, A ✪ . . . *Physique.*

Directeurs de Laboratoire

MM. HAHN, A ✪ . . . . . *Laboratoire de mécanique appliquée.*
WENCELIUS . . . . *Laboratoire d'analyses industrielles.*

Chargé de cours complémentaires

MM MARSAL, I ✪ . . . . *Météorologie.*
DUMAS . . . . . *Mécanique appliquée.*

Secrétaire

M. ROVEL, I ✪

A mon Maître

Monsieur A. GUNTZ

Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy
Directeur de l'Institut Chimique

Hommage de profonde reconnaissance

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES AMALGAMES

CONTRIBUTION

A

L'ÉTUDE DES AMALGAMES

Le chapitre des amalgames est sans contredit, l'un de ceux dont les chercheurs se sont le plus occupés depuis longtemps. Parmi les premiers travaux effectués dans cette voie, nous devons incontestablement citer ceux de Crookewitt et de Joule, qui, vers 1840, reconnaissaient les premières généralités et indiquaient les premières méthodes de ce sujet qui allait tellement s'amplifier dans la suite

C'est en 1848 que Crookewitt fit paraître ses premières recherches. Il préparait ses amalgames en dissolvant le métal dans le mercure chauffé et de la dissolution ainsi obtenue, isolait un composé chimique de composition constante, en comprimant la masse liquide ou pâteuse dans une peau de chamois. Il sépare ainsi différents produits auxquels il donne les formules : Au Hg, Bi Hg, Pb Hg, Cd_2 Hg_5, Sn_5 Hg_3 et Hg_2 Zn_3.

Peu après, nous voyons Joule (1850) employer la méthode électrolytique de préparation des amalgames et obtenir ainsi un certain nombre d'autres composés.

Longtemps, la science des amalgames en resta là. Ce n'est que vers 1895 que nous voyons des chercheurs reprendre ces études et les pousser dans une autre direction. Dorénavant, on étudie plutôt les amalgames au point de vue physique : solubilité du métal dans le mercure à différentes températures, température de fusion et de solidification, forces électromotrices des amalgames, telles sont les nouvelles données que la science nous apporte.

Le travail que nous présentons ici n'a pas la prétention d'élucider d'un coup tous les mystères qui planent encore sur cette question si intéressante. Il a été inspiré par un travail effectué antérieurement à l'Institut Chimique de l'Université de Nancy par Monsieur Férée. Dans ces recherches (Thèse présentée à la faculté des sciences de l'Université de Nancy, en 1899), Monsieur Férée étudie surtout la compression des amalgames. Nous avons repris ce même sujet, en l'étendant et en le précisant un peu, et en l'appliquant à une douzaine d'amalgames non étudiés par M. Férée. Nous présentons également quelques observations intéressantes sur une propriété curieuse de l'amalgame de cuivre, propriété déjà signalée depuis longtemps cependant, mais non encore étudiée à fond.

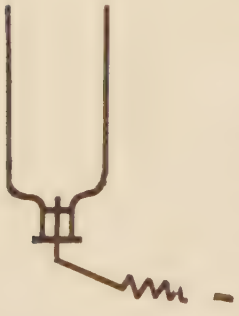
Ce travail a été effectué dans les laboratoires de recherches de l'Institut Chimique de Nancy. C'est à Monsieur Guntz, directeur de l'Institut Chimique de Nancy, que nous devons la plupart de nos heureuses inspirations, et des bons conseils qui nous ont permis de mener notre travail à bien. Qu'il nous soit permis d'exprimer ici à notre respecté maître, nos sentiments de profonde gratitude et de sincère reconnaissance.

PRÉLIMINAIRES

Les métaux dont nous avons étudié les amalgames sont au nombre de douze. Ce sont l'argent, le plomb, l'étain, l'antimoine, le thallium, le bismuth, le zinc, le cadmium, le manganèse, le cobalt, le magnésium et le cuivre.

Nous avons presque toujours étudié côte à côte la compression des amalgames obtenus par électrolyse et la compression des amalgames obtenus par union directe. Pour préparer ces derniers, il suffit de dissoudre le métal dans le mercure un peu chauffé. Parfois même, l'union se fait à froid, avec dégagement de chaleur, comme pour l'argent. Ce n'est que pour l'antimoine que nous avons dû couler le métal fondu dans le mercure chauffé. Du reste, nous reviendrons sur ces particularités.

Lorsque nous opérions par électrolyse, nous avons employé l'appareil esquissé ci-dessous : une bouteille de 750 cm^3 environ, dont on a fait sauter le fond. Le goulot est fermé par un bon bouchon de liège, dans lequel passe un fil de fer. Celui-ci est en contact avec le mercure, qui sert de cathode.



Comme anode, nous avons utilisé un serpentin de platine, dans lequel nous pouvions faire circuler un courant d'eau : L'anode nous servait donc en même temps de réfrigérant, ce qui est utile lorsqu'on emploie des densités de courant élevées.

Le mercure que nous avons employé avait toujours été purifié, d'abord par lavage à l'eau acidulée par l'acide nitrique, puis par distillation. Celle-ci s'effectue facilement en chauffant le mer cure au bain de sable, dans une cornue où on fait le vide au moyen d'une

trompe à eau. Au bout rodé de la cornue se trouve le récipient où se condense le mercure. Cette condensation s'opère parfaitement, pourvu que le col de la cornue ait au moins une longueur de 50 cms.

Après l'électrolyse, l'amalgame était bien lavé à l'eau, puis séché au moyen de papier à filtrer. Nous le laissions encore pendant quelques heures à l'exsiccateur à vide, avant de commencer les compressions.

Pour nos analyses, nous avons chassé le mercure dans un courant d'hydrogène, à la grille à gaz. L'amalgame était placé dans une nacelle en porcelaine. Nous n'avons pu employer cette méthode pour le cadmium, le magnésium et le thallium, pour les motifs que l'on verra plus loin. En général, 10 minutes de chauffe suffisent pour chasser tout le mercure, et le métal pur reste dans la nacelle, parfois à l'état de globule fondu (Bismuth, Étain, Plomb).

* * *

La partie principale de nos recherches réside dans l'établissement des courbes de compression. Nous avons étudié nos amalgames à 3 degrés de compression, savoir :

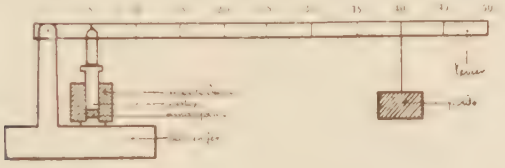
1° *A la main.* L'amalgame est comprimé à la main, dans une peau de chamois, jusqu'à ce qu'il ne perde plus de mercure. Le produit solide qui reste a, la plupart du temps, une composition sensiblement constante.

2° *Au levier.* Nous appelons ainsi un appareil de construction ingénieuse, dont voici la description :

Il se compose essentiellement d'un long bras de levier, articulé au moyen d'un axe sur un bâti de fer forgé. La pression se transmet au moyen d'une pièce intermédiaire en fer, à un piston sous lequel se trouve l'amalgame à comprimer. Le piston glisse à frottement doux, dans un fort moule d'acier, et comprime l'amalgame entouré de papier à filtrer. La pression est fournie par des poids que l'on suspend en des points variables du bras de levier. Connaissant la longueur du bras de levier (qui était de 5 cms) et la distance (p. ex. 1m, soit 20 fois la longueur du bras de levier) à laquelle est suspendu le poids (p. ex. 20 kgs),

nous en déduisons la pression totale exercée par le piston sur l'amalgame. En l'occurrence, cette pression est de 20 kgs que multiplie le rapport entre la distance d'application et la longueur du bras de levier, de $\frac{100 \text{ cms}}{5 \text{ cms}} = 20$, soit en tout 400 kgs. Si nous tenons compte également de la surface du piston — chez nous, 3.14 cm², nous calculerons facilement la pression à laquelle était soumis un centimètre carré de l'amalgame comprimé. Dans le cas qui nous occupe, cette pression est de $\frac{400}{3.14}$, soit environ 127 kgs.

Le schéma qui suit facilitera la compréhension de l'explication précédente.



Nous pouvions, au moyen de cet appareil, exercer des pressions maximum de 500 kgs, soit environ 155 kgs par cm². L'amalgame était soumis à la pression jusqu'à ce qu'il ne suintât plus de gouttelettes de mercure. L'expérience nous a montré qu'il fallait environ 2 heures de compression pour les pressions fortes, c.-à-d. 200, 300, 400 et 500 kgs — ou respectivement 65, 97, 130 et 155 kgs par cm², tandis que pour les pressions faibles de 50 et 100 kgs — soit 16 et 32 par cm², il fallait souvent laisser la pression s'exercer pendant 12, voire même 24 heures, pour obtenir des résultats concordants..

3° Pour obtenir des pressions plus fortes, nous avons employé la presse hydraulique. L'amalgame toujours entouré de papier à filtrer, est placé dans le cylindre de fer sous le piston, puis l'appareil est posé sur le plateau de la presse pour subir la compression. Le calcul des pressions subies s'effectue comme suit : Le manomètre indique la pression sur 1 cm² du piston de la presse que nous appellerons le grand piston. Comme la surface de celui-ci était de 77.5 cm² (R=5), il s'ensuit que la pression

sur le piston tout entier était 77 5 fois plus grande. Prenons comme exemple une pression de 100 kgs indiquée par le manomètre : le piston supportait donc une pression totale de 7750 kgs. Cette pression se transmet intégralement au petit piston, sous lequel se trouve l'amalgame. Ce dernier est donc comprimé à 7750 kgs sur une surface de 3.14 cm^2 ce qui fait par cm^2 exactement 2500 kgs. Notre presse hydraulique nous permettait d'obtenir une pression maxima de 6250 kgs par cm^2 d'amalgame comprimé.

Pour ces pressions considérables, il suffit de 5 à 6 minutes pour obtenir un produit ne renfermant plus d'excès de mercure. Nous comprimions environ 3 fois une pastille d'amalgame de 15 à 20 grs d'amalgame brut. Après la 3e compression, on ne voyait plus suinter de mercure.

Il importe, pour toutes les opérations de compression, de ne pas prendre une trop grande quantité de matière. Sinon, par suite de la viscosité de l'amalgame, tout le mercure n'en est pas expulsé. Nous avons utilisé 4 à 5 grs d'amalgame pour les compressions à la main, 10 grs pour la presse à levier, et 15 grs pour la presse hydraulique.

* * *

Les résultats d'analyses que nous présentons pour chaque compression proviennent chaque fois d'échantillons différents, traités séparément, mais parallèlement. C'est la seule façon de montrer que la constance de composition observée, est bien un phénomène effectif, et non pas le hasard d'une concordance fortuite. Et de fait, les différences observées entre les divers résultats fournis par plusieurs échantillons, soumis à la même compression, étaient rarement supérieures à 0.20 %. C'est assez dire que la compression donne des résultats très exacts.

Les courbes ont été établies d'après les moyennes de nos différentes analyses.

Nous nous sommes servis, dans les calculs de nos analyses, des valeurs admises par la commission internationale des poids atomiques pour 1911, tirées de la table de calcul de Küster.

Ces valeurs sont :

Mercure	200.—
Argent	107.88
Bismuth	208.—
Cadmium	112.40
Cobalt	58.97
Cuivre	63.57
Magnésium	24.32
Manganèse	54.93
Plomb	207.10
Antimoine	120.20
Etain	119.—
Thallium	204,—
Zinc	65.37

Pour déterminer les densités, nous nous sommes servis de la méthode du flacon. Comme liquide, nous avons employé l'eau, sauf pour le magnésium et le manganèse où nous avons pris le toluène anhydre.

Nous avons calculé les densités théoriques au moyen de la formule $\Delta = \frac{100\,Dd}{Pd + pD}$, où D représente la densité du mercure, d celle de l'élément en question, P le pour cent du mercure, et p celui du métal. Nos calculs ont été établis en prenant pour base les valeurs suivantes :

Densité du mercure	13.596	
de l'argent	10.53	Valeurs tirées du traité de chimie analytique de Frésénius.
du bismuth	9.82	
du cadmium	8.60	
du cuivre	8.94	
du plomb	11.40	
du thallium	11.85	
du zinc	6.90	
du magnésium	1.75	
du manganèse	7.22	
du cobalt	8.50	
de l'antimoine	6.70	
de l'étain	7.89	

Nous diviserons notre travail en deux chapitres.

Dans le premier nous étudierons les 11 premiers amalgames avec leurs propriétés, leurs courbes de compression, leurs densités, etc.

Le second chapitre sera réservé tout entier à l'amalgame de cuivre à cause des propriétés curieuses qu'il présente, et dont il sera fait mention plus loin.

CHAPITRE I.

Amalgame d'Argent.

1. — Electrolyse.

L'amalgame d'argent se prépare facilement par électrolyse. Nous en avons obtenu des quantités considérables en employant une solution de nitrate d'argent, légèrement acidulée, afin d'éviter la précipitation de peroxyde d'argent à l'anode. Pour le même motif, nous avons ajouté un peu d'alcool et opéré à chaud.

Après expression dans la peau de chamois de l'amalgame lavé à grande eau, et désséché sur du papier à filtrer, il nous est resté une masse blanchâtre, d'apparence cristalline, durcissant rapidement. L'analyse nous a montré que le produit restant avait une composition constante, répondant à la formule $Ag_3 Hg_7$, soit 18.78 % d'argent.

4.186 gr. d'amalgame ont donné	0.7542 gr. d'argent,	soit 18.01 %
3.8395	0.7041	18.34
5.3570	1.0070	18.79

L'amalgame d'argent durcit très vite, lorsqu'il renferme plus de 8 à 9 % d'argent. Si l'on attend quelque temps avant de comprimer l'amalgame à la peau de chamois, par suite du durcissement de l'amalgame, on n'obtient plus qu'un produit renfermant 16.80 % d'argent, et répondant à la formule $Ag_3 Hg_8$ (16.84 % d'argent).

4.0494 d'amalg. ont donné	0.9041 gr. de chlor. d'arg.,	soit 16.80 %
4.631	1.032	16.77
2.7138	0.6132	17.01

Ce dernier amalgame, abandonné à lui-même, se ramollit peu à peu, et après 2 mois environ, on peut en chasser encore du mercure, et arriver à l'amalgame $Ag_3 Hg_7$.

Le mercure qui filtre à travers la peau de chamois ne renferme pratiquement plus d'argent, à peine 0.02 %.

Pour nos analyses, nous avons dû chauffer l'amalgame à haute température et pendant longtemps, afin de chasser tout le mercure. Des analyses de contrôle, effectuées en dosant l'argent à l'état de chlorure, nous ont montré que cette méthode donnait des résultats parfaitement exacts.

L'amalgame d'argent ne fond pas. Si on le chauffe, il commence à perdre du mercure vers 120, mais sans se ramollir.

L'étude de la densité de l'amalgame d'argent montre que sa formation s'effectue avec contraction. Pour $Ag_3 Hg_8$, à 0°, nous avons trouvé 13.464 ; théoriquement, il fallait 12,957. Pour $Ag_3 Hg_7$, nous avons de même 13.383 au lieu de 12.905.

L'amalgame d'argent varie peu à la compression. Voici les résultats obtenus à la presse à levier :

Pression par cm² :			
16	2.721 gr. d'amalg. ont donné	0.5190 Ag, soit	19.07 %
32	2.872	0.5537	19.28
65	2.904	0.5790	19.94
97	2.937	0.5902	20.33
130	2.764	0.5791	20.95
155	4.025	0.8630	21.44

A la presse hydraulique on obtient un amalgame absolument dur et cassant. A partir de 500 kgs par cm², les résultats ne varient presque plus. Cette composition correspond à un amalgame $Ag_2 Hg_3$, qui demande 26.47 % d'argent. C'est cet amalgame qui est stable jusqu'aux plus hautes pressions, comme le montrent les résultats suivants :

Pression par cm² :			
250	3.3314 gr. amalg. ont donné	0.7561 Ag, soit	22.70 %
500	3.6428	0.9132	25.07
750	2.5406	0.6641	26.14
1000	3.0110	0.7900	26.22
1250	0.7655	0.2688 Ag Cl	26.45
2500	1.0093	0.3600	26.84
3750	1.0778	0.3859	26.95
5000	1.6603	0.5960	27.02
6250	1.6642	0.5971	27.03

Le maximum obtenu, 27.03 % est donc à peine supérieur à la théorie, soit 26.47 %. Nous en concluons que c'est l'amalgame $Ag_2\ Hg_3$ qui représente la limite de stabilité de l'amalgame d'argent. Cet amalgame a une densité de 13.04, supérieure à la théorie, qui indique 12.6238.

Les indications que nous avons trouvées dans la bibliographie sont des plus vagues et des plus contradictoires.

2. — Union directe.

Nous avons dissous dans du mercure de l'argent en poudre. Cette dissolution s'effectue facilement à la température ordinaire, avec dégagement de chaleur.

Comme pour l'amalgame électrolytique, nous remarquons ici la même tendance du produit à durcir rapidement. Si l'on comprime rapidement l'amalgame dans la peau de chamois, il reste un produit de formule approximative $Ag\ Hg_2$ (théorie 21.26 % d'argent), comme le montrent nos résultats :

5.0840 amalg. ont donné	1.0260 grs Hg,	soit 20.18 %
3.5578	0.7212	20.27
3.4500	0.7176	20.80

Laisse-t'on au contraire durcir l'amalgame, on n'obtiendra plus que l'amalgame $Ag_3\ Hg_7$, à 18.78 % d'argent :

5.3677 grs amalgame ont donné	0.9872 grs Ag,	soit 18.39
3.9871	0.7372	18.43
4.0350	0.7666	19.—

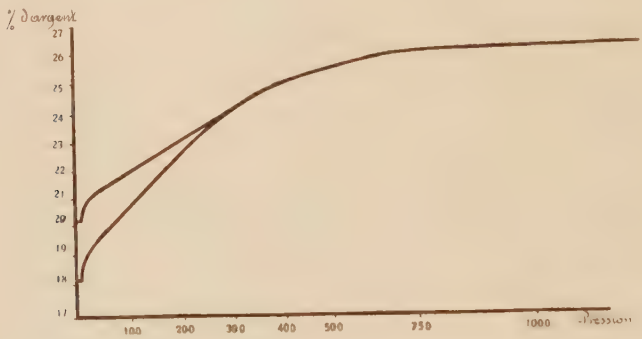
Cet amalgame abandonné à lui-même, ramollit après 2 mois environ et l'on peut alors, en le comprimant, le ramener à la formule $Ag\ Hg_2$. Ces amalgames sont infusibles. Leur densité est de 13.380 pour l'amalgame $Ag_3\ Hg_7$ et 13.212 pour $Ag\ Hg^2$, supérieure à la densité théorique qui est respectivement 12.905 et 12.804.

A la compression, l'amalgame d'union directe se comporte comme l'amalgame électrolytique. Les résultats sont d'abord un peu plus forts, puisque le point de départ est plus élevé, mais ils finissent par se rencontrer vers 330 kgs de pression. Dès lors,

nous obtenons les mêmes produits pour les deux amalgames, et finalement nous arrivons de même à l'amalgame $Ag_2 Hg_3$.

Pression par cm_2 :			
16	2.6240 grs amalg. ont donné	0.5510 Ag,	soit 21.— %
32	3.0314	0.6421	21.17
65	3.0575	0.6562	21.45
97	4.1110	0.8960	21.79
130	4-2300	0.9333	22.05
155	3.6209	0.8043	22.22
250	4.5220	1.0410	23.02
500	3.6270	0.9102	25.10
750	3.7707	0.9852	26.13
1250	2.2100	0.5830	26.40

Le diagramme que voici nous montre les courbes de compression des 2 amalgames :



Conclusions

1° L'amalgame d'argent se forme avec contraction de volume.

2° L'amalgame électrolytique est plus résistant à la pression que l'amalgame d'union directe. Vers une pression de 330 kgs par cm^2 environ cette différence disparaît.

3° L'amalgame stable aux plus hautes pressions est $Ag_2 Hg_3$.

Amalgame de Plomb.

1. — Electrolyse.

L'amalgame de plomb se prépare facilement par l'électrolyse d'une solution de nitrate de plomb. On ajoute de l'alcool pour diminuer dans la mesure du possible, la précipitation anodique de PbO_2. Le produit qui reste dans la peau de chamois a une composition voisine de Hg Pb, amalgame déjà reconnu auparavant par Schumann. Toutefois, nous n'avons jamais pu arriver à plus de 47 % de plomb, alors que la théorie exige 50.84 %. Cet amalgame est blanc, peu consistant. Sa densité est égale à la densité théorique : 12.507 ; la théorie pour 47 % de plomb exige 12.497. Cet amalgame est fusible sans décomposition vers 125.

Le mercure qui filtre à travers la peau de chamois renferme encore 1 60 % de plomb.

L'amalgame de plomb est plus sensible à la compression que l'amalgame d'argent. Il passe de la composition Hg Pb à la composition $Hg\,Pb_2$. Cette dernière s'atteint dès la pression de 155 kgs. par cm^2. Au-dessus de cette pression, et jusqu'à la pression énorme de 6250 kgs, l'amalgame de plomb ne varie plus : il nous offre donc un exemple remarquable de stabilité. La formule $Hg\,Pb_2$ exige 67.44 % de plomb.

Voici les résultats obtenus :

Pression :			
6.4	2.6670 grs amalg. ont donné	1.294 grs plomb,	soit 48.52%
8	3.5812	1.8720	52.28
12	2.5238	1.4102	55.87
16	3.0721	1.7520	57.03
32	2.7570	1.6090	58.36
65	2.3880	1.4472	60.60
97	2.9363	1.8423	62.75
130	2.7341	1.7638	64.52
155	3.0040	1.9560	65.11

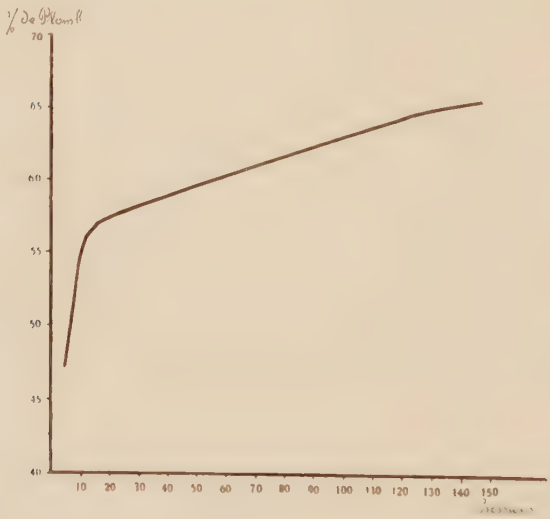
1250	1.8035 gr. amalg. ont donné	1.1800 gr. plomb	soit 65.43 %
2500	1.3534	2 1984	65.56
3750	1.6352	1.0962	65.57
5000	2.3226	1.5227	65.57
6250	2 2435	1.4713	65.58

Les derniers résultats, bien qu'un peu faibles, sont néanmoins d'une constance remarquable.

La densité de cet amalgame comprimé — brillant, dur et cassant — est égale à la densité théorique : 12.076 et 12.073. L'amalgamation du plomb se produit donc sans variation de volume.

Cet amalgame devient pâteux vers 140, et est liquide à 160.

Le diagramme ci-dessous montre l'allure de la courbe de compression de l'amalgame de plomb :



2. — Union directe.

Le plomb se dissout facilement dans le mercure un peu chauffé.

Les amalgames que nous avons obtenus à la main et à la compression sont identiques à ceux de provenance électrolytique, à savoir : Hg Pb à la main, et Hg Pb_2 à la presse.

Conclusions

1° L'amalgame de plomb se forme sans variation de volume.

2° L'amalgame électrolytique et l'amalgame d'union directe se comportent de la même façon à la compression.

3° L'amalgame stable aux plus hautes pressions est $Hg\,Pb_2$.

Amalgame d'Étain.

1. — Électrolyse.

L'amalgame d'étain se prépare facilement par électrolyse d'une solution acide de chlorure stanneux. Après expression à la peau de chamois, il reste un amalgame brillant et cristallin, de formule $Sn_5 Hg_8$, et titrant 49.65 % d'étain (théorie 49.72). Cet amalgame a déjà été signalé par Crookewitt (Liebig's Annalen 1848), avec une densité de 9.38. Nous lui avons trouvé une densité de 9.54, alors que la théorie demande 10.093. L'amalgame d'étain se forme donc avec dilatation de volume. Point de fusion : environ 105.

Le mercure qui filtre à travers la peau de chamois renferme encore 1.40 à 1.50 % d'étain. Il est un peu filant, et laisse une trace noire sur le verre, la porcelaine, le papier.

Cet amalgame est très sensible à la compression. Il acquiert sa limite de stabilité vers 500 kgs. A cette pression, il répond à la formule $Sn_6 Hg$: composé dur, brillant et inaltérable à l'air.

Voici nos résultats :

Pression :			
16	2.2422 grs d'amalg. ont donné	1.3791 grs étain,	soit 61.52 %
32	2.5215	1.5703	62.31
65	1.8170	1.1630	64.—
97	1.9736	1.2994	65.83
130	1.8118	1.2225	67.50
250	2.0020	1.4680	73.31
500	2.0120	1.5620	77.65
1250	1.5272	1.1915	78.02
2500	1.8770	0.6851	78.11
3750	1.2252	0.9631	78.61
5000	0.8745	0.6904	78.95
6250	1.2521	0.9930	79.31

La formule Sn_6 Hg exige 78.12 % d'étain.

Ce composé a pour densité 8.047 ; la théorie est de 8.688 ; cet amalgame se forme donc bien avec augmentation de volume.

Le point de fusion est de 170° environ, mais l'amalgame devient déjà pâteux vers 150°.

2. — Union directe.

L'étain se dissout facilement dans le mercure, même à froid.

L'amalgame que nous avons extrait de cette dissolution n'avait pas la même composition que celui de provenance électrolytique.

Il renferme environ 43 % d'étain — donc, moins que l'amalgame de provenance électrolytique, et répond à la formule Hg_4 Sn_5 (théorie 42.65 % d'étain).

3.6150 grs amalgame ont donné	1.5498 grs étain,	soit 42.88 %
4.4060	1.9050	43.23

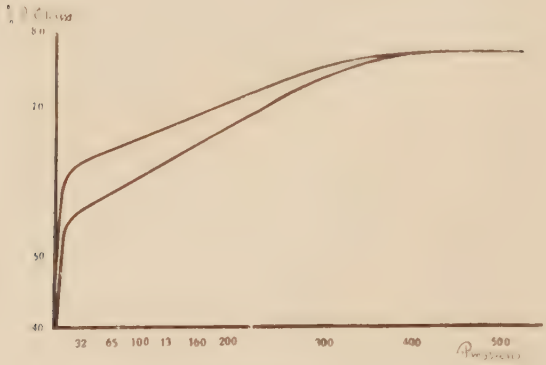
Cet amalgame fond vers 100 ; sa densité est très inférieure à la densité calculée : 10.00, au lieu de 10.39.

Cet amalgame est encore plus sensible à la compression que l'amalgame Hg_3 Sn_5. Vers la pression de 500 kgs environ, les produits de compression deviennent les mêmes pour les 2 amalgames. A 1250 kgs, on obtient, comme pour l'amalgame électrolytique, le produit Sn_6 Hg, dont les propriétés nous sont déjà connues.

Voici les résultats pour des compressions de 16 à 1250 kgs.

Pression :			
16	1.8250 grs amalg. ont donné	0.9990 grs Sn,	54.74 %
32	2.1232	1.1891	56.—
65	1.7725	1.0343	58.35
130	3.0040	1.8941	63.05
250	3.1148	1.2140	71.08
500	2.5400	1.9690	77.57
1250	1.6307	1.2685	77.80

Voici le diagramme de compression :



On constate que les deux courbes se rencontrent aux environs de 400 kgs de pression par cm^2.

Conclusions

1° L'amalgame d'étain se forme avec augmentation de volume.

2° L'amalgame électrolytique est moins résistant à la pression que l'amalgame d'union directe. Pour une même pression — moindre que 400 kgs par cm^2 environ —, le plus concentré en étain des amalgames est l'amalgame électrolytique.

3° L'amalgame stable aux hautes pressions est Sn_6 Hg.

ANNEXE AU PARAGRAPHE DE L'AMALGAME D'ÉTAIN

Note sur les courbes de refroidissement de cet amalgame.

Nous avons eu l'idée d'examiner les courbes de refroidissement de différents amalgames d'étain. A cet effet, nous mettions une quantité pesée et constante (25 grs) d'amalgame, dans un tube à essai. Ce dernier était plongé dans un creuset en terre plein de sable. Pour éviter les refroidissements brusques, nous entourions même le creuset d'une double couche de carton d'amiante. Dans l'amalgame nous plongions, soit un thermomètre, soit une pince thermo-électrique à fer-constantan. Puis nous chauffions le creuset jusqu'à fusion de l'amalgame, et laissions refroidir lentement celui-ci, en notant les températures à intervalles égaux (30 secondes ou 1 minute). Toutes les circonstances extérieures restant les mêmes, et la masse d'amalgame mise en œuvre étant absolument constante pour chaque expérience, nous obtenions ainsi des résultats comparables entre eux.

Notre intention, par ces expériences, n'est nullement de déterminer *les points de fusion* des *différents* amalgames d'étain, mais bien de déterminer *la courbe de refroidissement particulière* de quelques amalgames séparés.

Nous avons remarqué ainsi que, depuis l'étain pur jusqu'à un amalgame renfermant encore 61.41 % d'étain (environ Sn_3 Hg), ces courbes présentent un palier dont la longueur va en diminuant depuis l'étain pur jusqu'à Sn_3 Hg. Pour des amalgames renfermant moins d'étain, on n'observe plus qu'un ralentissement de la courbe, dont l'ampleur va elle-même en diminuant, a tel point que la courbe de refroidissement d'un amalgame à 37 %, Hg Sn, est presque une ligne droite.

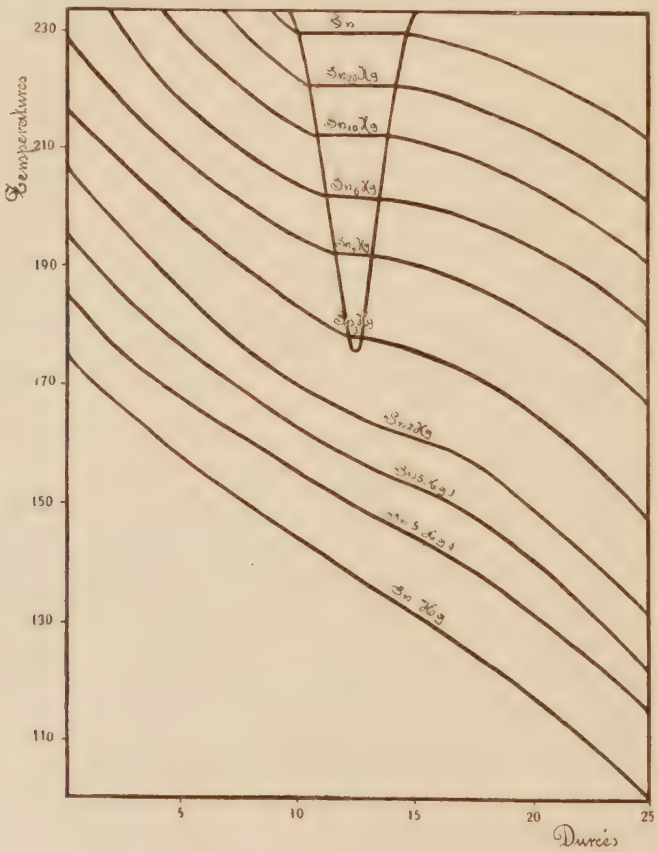
Nous aurions voulu séparer de la masse liquide, les cristaux qui se forment au moment où commence le palier, c'est-à-dire où commence la cristallisation. Nous n'avons pas réussi, car il nous a été impossible d'effectuer une séparation quelconque en filtrant la masse au creuset de Gooch : tous ces amalgames n'étant fusibles qu'à haute température, 150° à 200° environ, la masse entière se solidifiait, lorsqu'elle touchait le creuset.

Néanmoins, de l'existence de ces paliers, nous déduisons que

le corps qui cristallise en premier lieu dans ces amalgames, est de l'étain pur. A 60 % d'étain, il cesserait d'y avoir un excès d'étain pur, et toute la masse se prendrait ensemble : ce serait le point d'eutexie, correspondant à la composition 60 % Sn, 40 % Hg, ou Hg Sn_3 environ.

Cette particularité n'avait pas encore été signalée, même par Messieurs Pouschine (Z. für anorg. Chemie, 1903) et Van Heteren (Id. 1904) dans leurs beaux travaux sur les amalgames d'étain, et en particulier, dans leur étude des courbes de fusibilité.

Nous présentons ici le diagramme de ces courbes de refroidissement : les paliers de refroidissement sont nettement accusés. Pour des quantités d'amalgame constantes : 25 grs, nous leur avons observé les durées suivantes : Sn : 4½ minutes, Sn_{20} Hg : 3½ minutes, Sn_{10} Hg : 3 minutes, Sn_6 Hg : 2¼ minutes, Sn_4 Hg : 1½ minutes, Sn_3 Hg : 35 secondes.



Les températures des paliers étaient les suivantes :

Sn : 230.
Sn_{20} Hg : 221.
Sn_{10} Hg : 212.
Sn_{6} Hg : 202.
Sn_{4} Hg : 193.
Sn_{3} Hg : 178.25.

Remarquons entre parenthèses, que ces températures ne coïncident nullement avec les points de fusion. Nous avons vu, du reste, que ceux-ci sont très peu nets. Ainsi, p. ex. pour l'amalgame Sn_{6} Hg, le palier est à 202, tandis que l'amalgame est presque liquide à 170, et pâteux déjà à 150.

Amalgame d'Antimoine

1. — Electrolyse.

Cet amalgame se prépare assez difficilement par électrolyse. Nous avons employé une solution chaude et fortement acide de chlorure antimonieux $Sb\,Cl_3$. Il importe d'agiter le plus possible la surface mercurielle, afin de favoriser la dissolution de l'antimoine, sinon, il se forme sur le mercure des croûtes très riches en antimoine, et dont la dissolution ultérieure dans le mercure est longue et difficile. Un autre inconvénient de cette électrolyse est le suivant : le chlore, au lieu de se dégager à l'anode, reste dans la solution en formant du chlorure antimonique $Sb\,Cl_5$. Ce dernier attaque le mercure en donnant du chlorure mercureux, qui souille toujours plus ou moins les produits de l'électrolyse. Nous l'avons éliminé le mieux possible par des lavages réitérés à l'eau et à l'acide chlorhydrique dilué. L'intensité du courant ne devra pas dépasser 0.2 à 0.3 A par cm^2 de surface mercurielle —, surtout au commencement de l'électrolyse, afin d'éviter la formation d'un dépôt d'antimoine spongieux.

Toutes ces précautions ayant été observées, nous avons retiré de la peau de chamois une masse cristalline, répondant à la formule $Sb_9\,Hg_4$ (57.48% de Sb). Les résultats sont les suivants :

1.3836 grs. amalgame ont donné	0.7913 Sb,	soit 57.19 %
1.5448	0.8833	57.18

Ce produit a déjà été signalé par Moissan, sous le nom d'antimoniure de mercure.

Cet amalgame a une densité de 8.23 ; la densité théorique est de 8.56 ; l'amalgamation de l'antimoine a donc lieu avec augmentation de volume.

Nous n'avons étudié la compression de l'amalgame d'antimoine qu'aux fortes compressions. Il est assez peu résistant, et a une tendance à perdre presque tout son mercure.

Pression :

1250	0.6322 grs. amalg. ont donné	0.5760 Sb, soit	91.11 %
2500	0.5482	0.5172	94.35
3750	0.6330	0.5975	94.39
5000	0.7550	0.7282	96.42

Nous ne pouvons évidemment assigner de formule à ces composés.

Tout au plus pouvons nous dire que l'amalgame à 96.42 % se rapproche de la composition Sb_{45} Hg.

2. — Union directe.

Ici encore il est assez difficile d'arriver à un produit pur. Si l'on fait bouillir ensemble de l'antimoine et du mercure, le composé pulvérulent que l'on obtient renferme encore toujours de petits éclats brillants d'antimoine non combiné.

Nous avons obtenu de bons résultats par le procédé de Wallerius (Phys. Chemie, 2, 1, 84) qui consiste à couler de l'antimoine fondu dans du mercure. On obtient alors une pâte très peu cohérente, et répondant à la même composition que l'amalgame électrolytique : Sb_9 Hg_4, avec 57 % de Sb environ.

La densité de cet amalgame est toute différente de celle de l'amalgame électrolytique, quoique les deux produits aient la même composition. Nous avons trouvé 7.23; Schumann indique 7.17. Il est curieux de constater combien sont différents les états physiques de ces deux amalgames de composition identique. L'un — l'amalgame électrolytique, est cristallin, lourd, brillant; l'autre, celui d'union directe, est butyreux, terne et très peu consistant. Néanmoins, à la compression, il se comporte exactement comme l'amalgame électrolytique.

Conclusions

1° L'amalgame d'antimoine se forme avec augmentation de volume. Cette augmentation est plus considérable pour l'amalgame d'union directe que pour l'amalgame électrolytique.

2° Les deux amalgames sont également peu résistants à la pression.

3° Aux hautes pressions on obtient de l'antimoine presque pur.

Amalgame de Thallium

1. — Electrolyse.

Nous l'avons préparé en électrolysant une solution de sulfate de thallium. L'amalgame est absolument liquide, et passe tout entier à travers la peau de chamois, jusqu'à une teneur en thallium de 60 % environ. Ce n'est qu'à partir de cette composition-là qu'il reste un amalgame solide. Après avoir fortement comprimé ce dernier à la main, nous avons procédé à son analyse de la façon suivante : l'amalgame pesé est mis dans un creuset de porcelaine ; on le dissout dans quelques gouttes d'acide nitrique concentré, auquel on ajoute 3 ou 4 gouttes d'acide sulfurique concentré. La solution obtenue est évaporée, puis le résidu calciné, d'abord très lentement, puis, de plus en plus fort, jusqu'à ce que tout le sulfate mercurique ait été volatilisé, ce qu'on reconnaît à ce qu'il ne se dépose plus aucun sublimé sur une baguette de verre froide que l'on tient au-dessus du creuset. Il reste alors dans celui-ci du sulfate de thallium fondu, dont on arrête aussitôt la calcination. Le thallium est ainsi dosé à l'état de $SO_4 Tl_2$. Il est impossible d'employer la méthode ordinaire d'analyse, à cause de la volatilité du thallium, qui est déjà considérable à 300°.

A la main, on obtient ainsi un amalgame brillant, peu consistant, et brunissant peu à peu à l'air avec formation d'anhydride thallique. L'analyse lui a révélé une composition intermédiaire entre $Tl_4 Hg$ et $Tl_5 Hg$. (respectivement 80.33 et 83.60 % de thallium).

1.0320 grs. amalg ont donné	1.0340 grs. $SO_4 Tl_2$, soit	80.97 % Tl.
1.1793	1.2028	82.59
1.2749	1.3017	84.67

La densité de ce produit est égale — ou presque — à la densité calculée. Elle est de 12.18 environ; la théorie, pour 82 % de thallium, indique 12.13 %. Point de fusion : 110-115°.

A la compression, cet amalgame varie peu. On arrive finalement à un produit Tl_{10} Hg environ, qui renferme 91 % de thallium. Voici les résultats :

Pression :

8	1.6225 grs.amalg. ont donné	1.7000 grs. SO_4Tl_2, soit	84.80%
16	1.2410	1.3190	86.—
32	1.5154	1.6214	86.60
65	1.2237	1.3305	88.—
97	1·4130	1 5602	89.40
130	1.4207	1.5868	90.42
1250	0.3100	0.3570	90.61
5000	3.1222	3.6120	90.70

Cet amalgame atteint donc sa limite de stabilité vers la pression de 130 kgs, en quoi il est semblable au plomb.

La densité de l'amalgame comprimé est sensiblement égale à la densité théorique : autre point de similitude avec le plomb.

Nous avons trouvé 12.017 ; théoriquement,, il faut 12.005 pour 90 % de thallium. — Point de fusion : 200 environ.

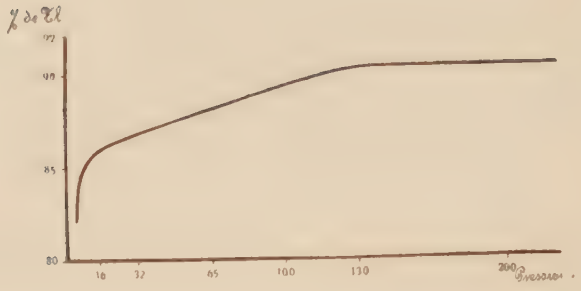
2. — Union directe :

L'union du thallium et du mercure se fait avec la plus grande facilité, même à froid. Nous ferons les mêmes remarques que pour l'amalgame électrolytique : Le produit obtenu est entièrement liquide jusqu'à une teneur en thallium de 60 % environ.

Au-dessus de cette concentration, on obtient à la main et à la presse les mêmes produits qu'avec l'amalgame électrolytique ; savoir Tl_4 Hg — Tl_5 Hg à la main, et Tl_{10} Hg à la presse.

Les densités et les points de fusion sont les mêmes également.

Le diagramme de compression de l'amalgame de thallium est donc le suivant :



CONCLUSIONS

1° L'amalgame de thallium se forme sans variation de volume.

2° La sensibilité à la pression des 2 amalgames — électrolytique et d'union directe, est la même.

3° L'amalgame stable aux hautes pressions est Tl_{10} Hg.

Amalgame de Bismuth.

1. — Electrolyse.

La préparation électrolytique de l'amalgame de bismuth est assez difficile, à cause de la tendance du bismuth à se précipiter à l'état spongieux. Il est impossible, pour ce motif, d'utiliser une solution de chlorure de bismuth Nous avons dû recourir à la solution de nitrate, et n'employer que des densités de courant très faibles : 0.2 A par cm^2. environ ; si l'on opère en solution chaude, on peut légèrement augmenter la densité et la porter jusqu'à 0.3 environ Toutefois, on n'éliminera jamais complètement la formation de bismuth spongieux, qu'on laissera se dissoudre lentement dans le mercure, avant de comprimer l'amalgame à la peau de chamois.

On obtient ainsi une masse très peu cohérente, sableuse, mais qui renferme toujours des gouttelettes de mercure. Cet amalgame répond grossièrement à la formule $Hg\,Bi_2$, déjà signalée par Crookewitt. Toutefois, il est absolument impossible de considérer ce corps comme un composé défini.

Comme cet amalgame est cristallin, nous avons eu l'idée de le passer au tamis (60 mailles par cm^2). Nous avons séparé ainsi 2 produits : d'abord une poudre fine, grisâtre, cristalline qui passe à travers le tamis. puis des morceaux d'amalgame plus gros, et contenant encore des gouttelettes de mercure. Cette dernière partie avait évidemment une composition des plus variables, oscillant entre 60 et 70 % de bismuth. Au contraire la poudre fine avait une composition assez constante, comme le montrent les résultats d'analyses suivants :

0.7632 grs. amalg. ont donné	0.5626 Bi,	soit 73.72 % Bi.
1.1530	0.8601	74.58
2 1104	1.5673	74.—

Cette composition est assez voisine de la formule $Hg_2\,Bi_5$

qui exige 73.22 % de bismuth. Toutefois, malgré cette coïncidence, nous ne croyons pas que la poudre en question soit un composé chimique défini.

La densité de cette poudre est de 10.601, la densité théorique, pour 73 % de Bi, est de 10.616 ; l'union du bismuth et du mercure a donc lieu sans variation de volume.

Le point de fusion de cette poudre est d'environ 200-210°. Quant au mercure qui filtrait à travers la peau de chamois, nous avons constaté qu'il renfermait encore 1,60 % de bismuth.

Cet amalgame se comporte fort curieusement à la compression: il perd tout son mercure, et il reste du bismuth métallique, compact et brillant. C'est vers la pression de 2500 kgs. environ par cm^2 que tout le mercure est chassé. Voici les résultats :

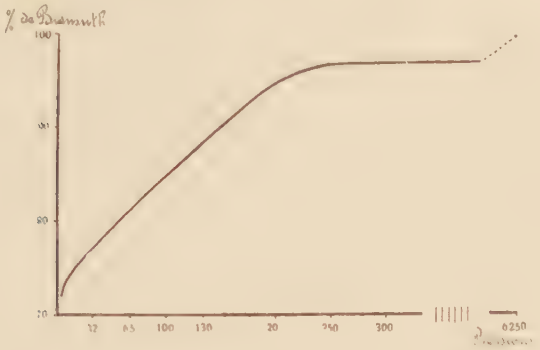
Pressions :			
16	3.6220 grs. amalg. ont donné	2.6990 grs. Bi, soit	74.52 %
32	2.2505	1.7338	77.05
65	4.6220	3.7438	81.—
97	2,7312	2.3162	84.80
130	2.9408	2.6097	88.75
155	3.3310	3.0648	92.01
250	2.8670	2.7820	97.02
1250	1.0041	0.9822	97.81
2500	0.7782	0.7723	99.25
3750	0.6315	0.6277	99.40
5000	0.8004	0.7965	99.52
6250	0.9512	0.9472	99.60

L'amalgame de bismuth est avec l'amalgame de cuivre, ainsi qu'on le verra plus loin, le seul qui perde tout son mercure à la compression. Quant à la densité du bismuth ainsi obtenu, elle est égale à celle du bismuth ordinaire : 9.80.

2. — Union directe.

Le Bismuth fondu se dissout facilement dans le mercure un peu chauffé. Les produits obtenus sont, en tous points, semblables à ceux obtenus par la voie électrolytique. Nous jugeons donc inutile d'entrer dans des détails superflus.

Voici le diagramme de compression de l'amalgame de bismuth.



Conclusions.

1° L'amalgame de bismuth se forme sans variation de volume.

2° La sensibilité à la pression des 2 amalgames — électrolytique et d'union directe — est la même.

3° A une pression suffisante, l'amalgame de bismuth perd tout son mercure, et il reste du bismuth pur — ou presque.

Amalgame de Zinc.

1. — Électrolyse.

Cet amalgame se forme avec la plus grande facilité par l'électrolyse d'une solution de sulfate de zinc. On obtient ainsi l'amalgame Hg Zn, dont les propriétés ont déjà été étudiées par Joule (J. Chemical Society 2-1-378-1863). Cet amalgame fond vers 125; toutefois, il devient pâteux dès 110°. Sa densité est de 11.25, supérieure à la densité théorique, qui est 11.028.

L'amalgame de zinc se forme donc avec contraction de volume.

Le mercure qui filtre a travers la peau de chamois, renferme encore, d'après nos expériences, de 1.50 à 1.60 °/₀ de zinc.

L'amalgame de zinc donne de très bons résultats à la compression. Il atteint sa limite de stabilité vers la pression de 500 kgs par cm^2; nous avons obtenu dans ces conditions l'amalgame Hg_2 Zn_3, renfermant 44.98 °/₀ de zinc. Cet amalgame est stable jusqu'aux plus hautes pressions. Voici nos résultats :

Pression :			
16	2.5310 grs. amalgame ont donné	0.7435 zinc, soit	29.35 °/₀
32	2.2207	0.6733	30.32
65	1.9375	0.6272	32.37
97	1.8548	0.6323	34.11
130	1.6128	0.5874	36.41
250	1 7135	0.7182	41.95
500	2.2540	0.9958	44.21
1250	1.3843	0.6140	44.36
2500	1.2330	0.5481	44.45
3750	0.8965	0.4020	44.85
5000	1 7251	0.7737	44 85

Cet amalgame ramollit déjà vers 160; il est pâteux à 220, et liquide à 240°. Sa densité est de 9.58, supérieure à la densité théorique, qui est de 9.465.

2. — Union directe.

Le zinc se dissout facilement dans le mercure, à chaud.

A la peau de chamois, on obtient ainsi l'amalgame cristallin $Hg_2 Zn_3$, à 32.90 % de zinc, déjà signalé par Crookewitt (Liebigsche Annalen, 68-290-1848). Cet amalgame a une densité de 10.75 environ (Crookewitt : 10.81), supérieure à la théorie qui indique 10.354. Son point de fusion est d'environ 140.

A la compression, cet amalgame donne finalement le même composé que l'amalgame électrolytique. Toutefois, comme nous partons à un point de départ plus élevé pour aboutir au même point final, il est évident que la sensibilité à la pression de l'amalgame $Hg_2 Zn_3$ est moindre que celle de l'amalgame Hg Zn.

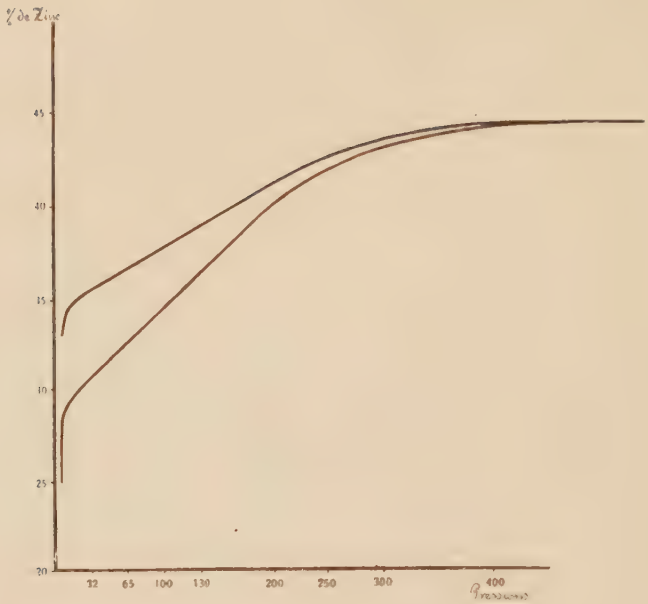
Voici nos resultats :

Pression :

16	2.4420 grs. amalg. ont donné	0.8468 grs. zinc,	soit 34.70 %
32	2.4550	0.8640	35.20
65	2.6220	0.9552	36.44
97	1.0157	0.3813	37.51
130	1.3422	0.5220	38.90
250	2.6415	1.1262	42.57
500	1.7430	0.7803	44.17
1250	1.0003	0.4440	44.40
5000	1.0074	0.4532	44.97

Quant aux propriétés de l'amalgame $Hg_2 Zn_3$ obtenu, elles nous sont déjà connues.

Le diagramme de compression s'établira donc comme suit.



Conclusions

1° L'amalgame de Zinc se forme avec contraction de volume.

2° La sensibilité à la pression de l'amalgame electrolytique est plus grande que celle de l'amalgame d'union directe.

3° Le produit stable aux hautes pressions est $Hg_2 Zn_3$.

Amalgame de Cadmium

1. — Electrolyse.

Nous avons préparé cet amalgame, avec la plus grande facilité, en électrolysant une solution de sulfate de cadmium. L'amalgame est absolument liquide jusqu'à une teneur en cadmium de 7 %. Au delà, il reste dans la peau de chamois un agrégat cristallin, brillant, de formule $Cd_2\ Hg_7$. Cet amalgame a déjà été étudié par Kerp et Böttger (Zeitsch. für anorg. Chemie 25-59-1900) qui le regardent comme le seul composé défini de cadmium et de mercure.

Ce produit renferme 13.84 % de cadmium. Il fond à 65 ; sa densité de 13.17 est supérieure à la densité théorique, 12.58. Pour analyser l'amalgame de cadmium, nous avons dissous au moyen de quelques gouttes d'acide nitrique concentré le composé, placé dans un creuset de porcelaine. La solution est alors évaporée à siccité, et le résidu calciné fortement, jusqu'à départ de tout l'oxyde mercurique. Il reste de l'oxyde de cadmium pur, que l'on pèse. On ne peut opérer autrement à cause de la volatilité du Cd.

L'amalgame de cadmium est extraordinairement peu sensible à la compression. Il faut comprimer au moins à 750 kgs pour avoir une différence notable. Enfin, aux plus fortes pressions, on arrive jusqu'à un amalgame $Cd\ Hg_3$, renfermant 16.50 % de Cd. (théorie : 15.77). Sa limite de stabilité paraît être vers 1250 kgs. où l'on obtient déjà un produit à 15.80 % environ. Au delà la courbe monte encore très lentement, comme le montrera plus loin le diagramme.

Voici quelques résultats d'analyse :

Pression.			
130		à peine	14 % de Cd
750		»	14.80
1250	1.5390 grs. amal. ont donné	0.2752 CdO soit	15.64
2500	1.4054	0 2553	15.90
3750	1.4533	0.2718	16.37
6250	1.8272	0.3449	16.525

L'amalgame Cd Hg_3 ainsi obtenu fond à 75°. Sa densité est de 12.80, supérieure à la théorie qui indique 12.406.

2. — Union directe.

Le cadmium se dissout facilement dans le mercure. Les produits obtenus par cette méthode sont un peu différents de ceux obtenus par l'électrolyse. Ainsi, au lieu d'avoir Cd_2 Hg_7 et Cd Hg_3, nous avons d'emblée Cd Hg_3 par compression à la main, et Cd_2 Hg_5 à la presse. Nous nous trouvons donc en présence d'un phénomène analogue à l'hystérésis.

Voici nos résultats :

1.6290 grs. amalg. ont donné	0.2952 grs. CdO, soit	15.85 % Cd
1.4008	0.2522	15.87
0.7010	0.1266	15.87

Nous savons que la formule Cd Hg_3 exige 15.77 % de cadmium.

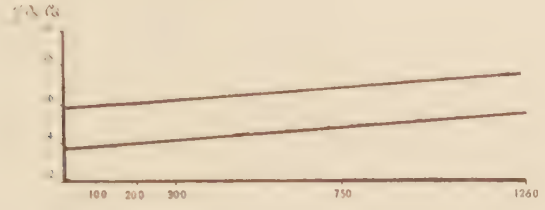
A la compression, nous retrouvons le même phénomène de résistance considérable.

Pression.			
130		à peine	16.10 %
750		»	17.—
1250	1.2520 grs. amalg. ont donné	0.2490 CdO, soit	17.41
2500	2.0212	0.4195	18.17
5000	1.8400	0.3039	18.20

La formule Cd_2 Hg_5 exige 18.35 % de cadmium. Cet amalgame a déjà été signalé par Crookewitt (l. c.), comme étant celui qu'on obtient en maintenant un barreau de cadmium, jusqu'à dissolution dans du mercure chauffé.

La densité de cet amalgame est de 12.557. Théorie : 12.172 ; son point de fusion de 82 environ.

Le diagramme de compression de l'amalgame de cadmium se présente donc comme suit :



C'est le seul amalgame dont les deux courbes ne se rencontrent pas et dont les produits de compression finale présentent le même écart que les produits initiaux.

C'est aussi le seul dont la compressibilité soit si extraordinairement faible : 2 $^1/_2$ % de gain en cadmium pour 6250 kgs de pression.

Nous avons remarqué pour le cadmium un phénomène analogue à celui que nous étudierons plus loin pour le cuivre : l'amalgame électrolytique, préparé à froid, subit une modification moléculaire quand on le chauffe. Comprimé à la main en effet, après avoir été chauffé, on constate que cet amalgame qui, après compression à froid dans les mêmes conditions, contient 13.80 % de cadmium, perd encore un peu de mercure et devient semblable au composé préparé a chaud et renfermant 15 60 % de cadmium La chaleur détruirait donc l'édifice moléculaire $Cd_2 Hg_7$, stable seulement à froid, et le transformerait en celui de 2 Cd Hg_3 + Hg, qui ne prendrait naissance qu'à chaud, mais resterait stable après le refroidissement. Le point de tranformation serait à 70°. A la presse, les teneurs maximum en cadmium, passent de même de 16 à 18 %.

Nous retrouverons plus loin un phénomène analogue pour le cuivre, et nous l'étudierons plus en détail à ce moment.

Conclusions

1° L'amalgame de cadmium se forme avec contraction de volume.

2° L'amalgame électrolytique préparé à froid et l'amalgame d'union directe préparé à chaud, présentent la même sensibilité à la pression. Cette sensibilité est excessivement faible. Les deux courbes sont parallèles.

3° Nous avons deux produits de compression finale : $Cd\ Hg_3$ et $Cd_2\ Hg_5$, au lieu d'un seul, comme dans tous les autres cas.

4° L'édifice moléculaire $Cd_2\ Hg_7$, stable à froid, se transforme à 70°, en celui de 2 $Cd\ Hg_3$ + Hg. C'est de ce fait que provient la différence entre l'amalgame électrolytique, où l'union se fait à froid, et l'amalgame d'union directe, où nous avons opéré cette union à chaud.

5° Le cadmium dissous dans le mercure se trouve à l'état de molécules $Cd^2\ Hg^5$ ou $Cd\ Hg^3$, soit d'un mélange des deux molécules.

Amalgame de Magnésium

Le magnésium et le mercure ne s'unissent que par voie sèche. Cette union se fait facilement en faisant bouillir du magnésium avec du mercure : la réaction se produit avec un violent dégagement de vapeurs mercurielles. L'amalgame ainsi formé est excessivement altérable à l'air humide : il se couvre instantanément d'une couche noire, mélange de magnésie et de mercure très finement divisé : c'est pour ce motif qu'il est impossible de le préparer par électrolyse

La bibliographie renferme de nombreuses mentions de l'amalgame de magnésium. Un des travaux les plus intéressants est celui de Kerp et Böttger (Z. für anorg. Chemie, 25-33, 1900), qui isolent un amalgame $Mg\,Hg_6$, cristallin, en essorant rapidement sur creuset de Gooch une dissolution encore chaude de magnésium dans le mercure.

L'amalgame de magnésium est excessivement difficile à travailler. Lorsqu'on le comprime dans la peau de chamois, il s'échauffe au contact de la matière organique, et le mercure qui filtre brule les mains. En outre, le produit qui reste dans la peau de chamois n'est jamais pur : il est toujours recouvert d'une couche noirâtre de magnésie et de mercure finement divisé.

Nous avons analysé le produit qui nous restait ainsi par compression à la main. Nos analyses ne sont évidemment pas très rigoureuses; néanmoins elles semblent indiquer l'existence d'un corps $Mg\,Hg_3$, renfermant théoriquement 3.89 % de magnésium.

Nous avons opéré nos analyses de 3 façons différentes, à savoir :

1° En traitant l'amalgame par une dissolution étendue d'acide chlorhydrique. L'amalgame est attaqué, et il se produit un vif dégagement d'hydrogène. Comme la liqueur est acide, la magnésie formée se dissout, et, après attaque complète, il reste un

globule de mercure, qu'on sèche et pèse. Le magnésium est dosé par différence.

2° La solution provenant de l'attaque précédente est alcalinisée, et précipitée par le phosphate de soude. Le magnésium est dosé à l'état de $Mg_2\ P_2\ O_7$.

3° Nous avons également opéré gazométriquement, en mesurant le volume d'hydrogène dégagé par l'amalgame au contact de l'eau acidulée. Cette réaction a lieu d'après la formule $Mg.\ Hg^n + H_2O = MgO + nHg + H_2$, c'est-à-dire que un atome gramme de Mg dégage 22 l 400 d'hydrogène, à 0° et sous 760 mm. de pression. Nous en déduisons que 1 cc d'H correspond à 1 086 mgrs de Mg, ou que 1 mgr de Mg dégage 0.921 cc d'hydrogène.

Les résultats obtenus sont les suivants :

1°	6.070 grs amalg. ont donné	5.864 mercure	soit Mg 3.39 %
	6.520	6.285	3.60
	5.500	5.293	3.77
	6.640	6.355	4.19
2°	5.455	1.024 $Mg_2P_2O_7$,	soit Mg 4.10
	5 224	0.8635	3.61
3°	1.305	46.8 cc H, à 0° et sous 760 mm,	soit 3.90
	1.232	45.6	4.02

Ces résultats, on le voit oscillent autour de la valeur de 3.89 %, qui correspond à la formule $Mg\ Hg^3$.

Il est impossible d'analyser cet amalgame en chassant le mercure à la grille à gaz : des expériences nous ont montré qu'on n'arrivait jamais à chasser tout le mercure, le magnésium en retenant toujours environ son poids.

Nous n'avons étudié la compression de l'amalgame de magnésium, qu'aux hautes pressions. Nous avons reconnu ainsi l'existence d'un composé $Mg_2\ Hg_3$, renfermant 7.49 % de Mg. Cet amalgame est compact, dur, cassant et excessivement oxydable, car il devient instantanément noir à l'air. Cet amalgame s'obtient à la pression de 1250 kgs par cm^2. Nous n'avons pas obtenu de produits différents pour des pressions plus élevées.

1°	2.1900 grs amalg	ont donné 2.045 grs mercure,	soit Mg : 6.62
	3.075	2.866	6.80
	1.560	1.455	7.37
	2.220	2.049	7.71
2°	0.650	ont donné 42.5 cc d'H, à 0° et sous 760^{mm},	soit Mg. 710
	0.541	34.3	6.90
	0.585	38.4	7.15
	0.610	41.	7.30

Nous avons pris tant bien que mal, la densité de cet amalgame $Mg_2 Hg_3$, au moyen d'un pycnomètre à toluène. Nous l'avons trouvé voisine de 12.02. La densité théorique pour 7 % de magnésium, est de 9.22.

Conclusions

1° L'amalgame de magnésium se forme avec une contraction considérable de volume.

2° L'amalgame est très résistant à la compression. Le composé stable aux plus hautes pressions a pour formule $Mg_2 Hg_3$.

Amalgame de Manganèse

L'amalgame de manganèse a déjà été obtenu électrolytique-par Moissan (Compte-rendus, 88, 180, 1879). Toutefois, sa compression n'a pas encore été étudiée jusqu'à présent.

L'amalgame de manganèse renfermant un excès de mercure est assez instable : il se couvre rapidement d'une couche brune de peroxyde de manganèse. Au contraire, l'amalgame comprimé est beaucoup plus stable. Il semble donc que la résistance à l'oxydation de cet amalgame aille en croissant avec la proportion du corps oxydable qu'il renferme. Cela est d'autant plus vrai que le mercure qui filtre à travers la peau de chamois, — mercure qui ne renferme pourtant pas plus de 0.15% de manganèse — se couvre instantanément à l'air d'une pellicule noire de MnO_2.

Par compression à la main, dans la peau de chamois, nous avons obtenu une pâte molle, blanc d'argent, assez stable à l'air, et renfermant environ 6.50 % de manganèse. Cette composition répond à la formule $Mn\ Hg_4$, qui exige 6.45 % de Mn. Les analyses ont été faites en chauffant l'amalgame dans un courant d'hydrogène : le manganèse pur qui reste est gris-noirâtre, poreux et friable. Des analyses de contrôle, effectuées en oxydant ce produit, et en le transformant par la calcination, en $Mn_3\ O_4$, nous ont montré que c'était bien du manganèse pur.

3.520 grs d'amalgame ont donné	0.2300 grs Mn, soit	6.53 %
2.5852	0.1680	6.50
2.7154	0.1737	6.40

Comme l'amalgame de manganèse décompose légèrement l'eau, nous avons déterminé nos densités au moyen d'un pycnomètre à toluène. La densité de l'amalgame $Mn\ Hg_4$ est de 12.34, inférieure à la théorie qui indique 12.86. L'amalgame de manganèse se forme donc avec augmentation de volume.

Cet amalgame est extraordinairement peu sensible à la compression. A 6250 kgs, il ne titre au maximum que 10.52 % de manganèse. Pourtant malgré la faible différence du pourcentage de métal, l'aspect physique de cet amalgame est absolument different de celui de l'amalgame comprimé à la main. Il présente un aspect tout à fait métallique, est excessivement dur, cassant et compact, et ne s'altère pas à l'air.

Voici nos résultats :

Pression :			
32	2.770 grs amalg. ont donné	0.2042 Mn, soit	7.20 %
65	2.6153	0.2130	8.14
130	2.1682	0.1830	8.44
750	2.6670	0.2333	8.73
1250	1.5470	0.1382	8.92
	2 0555	0.1851	9.00
2500	1.7113	0.1627	9.51
3750	1.948	0.1948	10.—
5000	1.9805	0.2040	10.07
6250	2.2880	0.2400	10.49
	2.3104	0.2432	10.52

L'amalgame à 10.00 % de Mn correspond à la formule $Mn_2 Hg_5$ qui demande théoriquement 9.90 %,

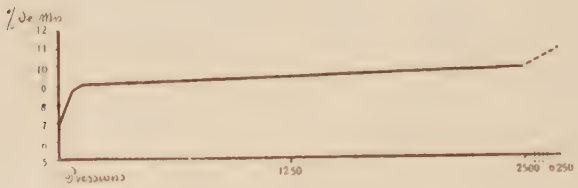
Ces amalgames sont infusibles. Seul l'amalgame à 6.50 % se ramollit un peu par la chaleur.

L'étude de la densité des amalgames de manganèse nous montre un curieux phénomène. L'amalgame à 6.50 % a pour densité 12,34, tandis que l'amalgame à 10.50 %, renfermant donc moins de mercure, et théoriquement plus leger accuse 12.51. Cette densité est supérieure à la théorie qui indique 12.385

Nous attribuons cette anomalie au changement physique considérable que subit l'amalgame pendant sa compression. En effet, nous l'avons dit, l'amalgame à 10.50 % possède une densité, une compacité incroyables si l'on songe à la faible différence de composition qu'il présente avec l'amalgame à 6.50 %, complètement mou et butyreux. Ce phénomène rappellerait

donc celui qui se manifeste chez certains métaux, dont la densité augmente considérablement par le martèlement.

Voici le diagramme de compression :



* * *

Nous n'avons pas étudié l'union directe du manganèse et du mercure.

Conclusion

1° L'amalgame de manganèse se forme avec augmentation de volume. Pourtant une pression excessivement forte peut réduire son volume jusqu'à une valeur inférieure au volume théorique.

2° L'amalgame de manganèse est excessivement peu sensible à la pression.

3° L'amalgame stable aux hautes pressions se rapproche de la formule $Mn_2 Hg_5$: 9.90 % de Mn.

Amalgame de Cobalt

Cet amalgame a déjà été étudié de façon très complète par Monsieur Férée (l. c.). Aussi n'avons-nous, en ce chapitre, d'autre but que de préciser un peu la courbe de compression, surtout en ce qui regarde la partie initiale de cette courbe.

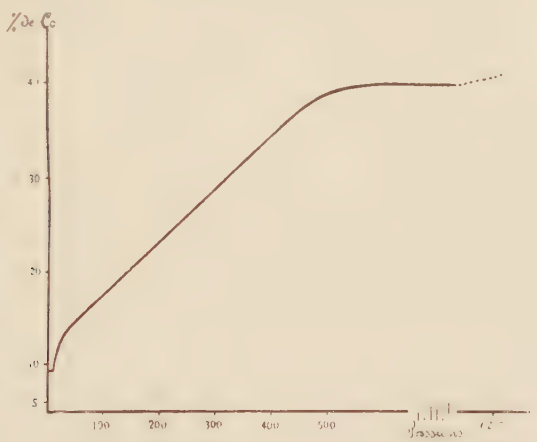
Nous savons par Monsieur Férée qu'à la main, on obtient l'amalgame Co Hg_3, à 9 % de cobalt.

Voici les résultats de nos compressions :

Pression :			
35	0.7803 gr. amalg. ont donné	0.1056	Co, soit 13.54 %
65	1.3252	0,2050	15.47
100	1.1530	0.2006	17.41
130	1.9595	0.3801	19.40
250	1.7740	0.4790	27.01
500	1.9972	0.7989	40.—
1250	1.1103	0.4632	41.73
2500	1.7230	0.7190	42.07
3750	1.6522	0.6973	42.21
5000	1.3130	0.5550	42.27
6250	2.2140	0.9365	42.30

L'amalgame final a pour formule Co_5 Hg_2 : 42.44 % de cobalt.

La courbe de compression aura donc l'aspect que voici :



Nous savons aussi que cet amalgame est excessivement altérable : il noircit en s'oxydant à l'air. Pendant l'oxydation, le mercure est expulsé sous forme de fines gouttelettes. Cette oxydation est complète, au bout de 18 heures, pour l'amalgame $Co_5 Hg_2$: elle provoque la transformation du cobalt en oxyde cobalteux, CoO, ainsi que le montre l'analyse suivante : 0.2850 de produit d'oxydation ont laissé un résidu de 0.2222 de cobalt métallique, et le poids de l'eau fourni par la réduction de l'oxyde était de 0.070 gr. c.-à-d. donc que 99 % du cobalt étaient passés à l'état de protoxyde CoO.

La densité des amalgames de cobalt est légèrement supérieure à la théorie. Nous savons par Monsieur Férée que celles des amalgames $Co_4 Hg_2$ et $Co_3 Hg_2$ sont respectivement de 11.83 et 11.80 (théorie 11.52 et 11.36). Nous avons trouvé 11.07 pour l'amalgame $Co_5 Hg_2$. Théoriquement il faut 10.84.

Quant au mercure qui filtre à travers la peau de chamois, il ne renfermait plus que des traces de cobalt.

Nous n'avons pas étudié l'action directe du mercure sur le cobalt.

Conclusions

1° L'amalgame de cobalt se forme avec contraction de volume.

2° L'amalgame est assez sensible à la compression. Le produit stable aux hautes pressions a pour formule $Co_5 Hg_2$.

Amalgame de Cuivre

L'amalgame de cuivre est, chose curieuse, un de ceux qui ont été le moins étudiés dans les derniers temps. La plupart des renseignements sur ses propriétés proviennent de travaux déjà anciens. Parmi les données les plus importantes, nous citerons celle de Joule, qui prépare l'amalgame par électrolyse. Selon la force avec laquelle on exprime l'amalgame, il indique (Journal Chemical Society, 1-378, 1863) que l'on arrive à des produits dont la teneur centésimale oscille entre 18 et 29 % de cuivre. Il en conclut à l'existence d'un composé défini de composition moyenne Hg Cu, titrant 24.12 % de cuivre. Relativement aux propriétés de cet amalgame, nous trouvons des indications de densité chez Schumann (Wiedm. annalen, 43-108, 1891), qui indique 12.655. Le même auteur remarque que l'amalgame chauffé à 100, a l'air de transpirer des gouttelettes de mercure qui redisparaissent dans la masse pendant le refroidissement. Et Pettenkofer indique (Jahresbericht 1036; 1847-1848) que l'amalgame chauffé reste liquide après refroidissement, et ne reprend sa consistance première qu'après 18-24 heures.

La même propriété se présente chez le produit nommé : " Amalgame des Postes „ que l'on prépare en triturant ensemble du mercure, du cuivre réduit, et de l'acide sulfurique. Cet amalgame se ramollit vers 80-100°, et ne redevient solide qu'après un certain temps. — Telles sont les données principales que la bibliographie fournit sur l'amalgame de cuivre.

Nous étudierons d'abord les propriétés d'un amalgame obtenu à froid, par électrolyse. Nous déterminerons sa courbe de compression. Alors, nous constaterons que cet amalgame subit une modification importante par la chaleur. Nous étudierons cette modification en détail, et déterminerons la " sensibilité à la température „ de différents amalgames de cuivre.

Inversement, nous constaterons que le refroidissement ramène

à son état initial l'amalgame de cuivre chauffé, c.-à-d. que les modifications subies pendant la chauffe ne sont pas stables.

Après cela nous reviendrons à l'amalgame de cuivre préparé par union directe, et nous constaterons que les changements causés par la chaleur et étudiés précédemment chez les amalgames d'origine électrolytique, se retrouvent chez les amalgames d'union directe.

De ces données, nous tirerons des conclusions, que des observations de densités viendront encore confirmer.

Amalgame préparé par électrolyse.

On l'obtient facilement en électrolysant une solution de sulfate de cuivre en présence d'une cathode de mercure. L'amalgame exprimé à la peau de chamois, est blanchâtre, terne, mou et peu altérable à l'air ; cependant, après un certain temps, il se recouvre d'une couche jaune de sous-oxyde de cuivre Cu_2O. — Les analyses s'effectuent en chassent le mercure sur la grille à gaz, dans un courant d'hydrogène. Il reste du cuivre poreux, absolument pur.

L'amalgame ainsi obtenu n'a pas une composition bien constante. Les analyses lui indiquent une teneur en cuivre variant entre 13 et 15 % de cuivre, avec une moyenne de 14.6 %. Cette composition est intermédiaire entre les formules Hg_2 Cu (13.72 %) et Hg_3 Cu_2 (17.49).

Voici quelques résultats d'analyses, choisis parmis les plus constants :

3.1157 grs amalg. ont donné	0.4540 grs cuivre,	soit 14.57 %
2.6190	0.3825	14.60
2.7112	0.4011	14.80
1.7153	0.2557	14.91

La densité de cet amalgame oscille entre 13.20 et 13.— La densité théorique, pour un amalgame à 14.5 % de cuivre est de 12.63. Nous concluons donc que l'union du cuivre et du mercure se fait avec contraction de volume.

Quant au mercure qui s'échappait par les pores de la peau du chamois, il ne renfermait plus que 0.02 % de cuivre.

Voici les résultats obtenus à la compression :

Kilogrammes par cm² :			
16	3.271 grs amalg. ont donné	0.484 cuivre, soit	14.80 %
32	2.843	0.425	14.95
65	5 502	0.839	15.25
97	4.710	0.730	15.50
130	4.714	0.746	15.82

Nous en déduisons que l'amalgame de cuivre est peu modifié aux faibles pressions :

Il en est de même à la presse hydraulique, ainsi que le montrent les résultats suivants :

Pression par cm² :			
750	3.325 grs d'amalg. donnent	0.582 cuivre, soit	17.51 %
1000	3.277	0.598	18.25
1250	1.902	0.367	19.30
2500	1.567	0.341	22.27
3750	1.672	0.387	23.15
5000	1.261	0.304	24.11
6250	1.564	0.378	24.17

Nous voyons donc que l'amalgame le plus riche en cuivre que nous ayons pu obtenir, titre 24.17 %, c.-à-d. qu'il répond précisément à la formule Hg Cu.

Nous avons pris les densités des amalgames à 19 % et à 24 % de cuivre. Elles sont de 12.81 et 12.57. Or, la densité théorique d'un amalgame à 24 % de cuivre est de 12.08. Nous en concluons, puisque la densité observée est supérieure à la densité théorique, que l'amalgame se forme avec contraction de volume.

Liquéfaction de l'amalgame de Cuivre

En voulant prendre le point de fusion de l'amalgame à 14 %, nous avons constaté qu'il se liquéfiait vers 130°, mais ne se solidifiait pas par refroidissement. Nous avons profité de cet état spécial pour nous livrer à une série d'expériences très intéressantes. Nous avons donc comprimé cet amalgame liquéfié.

Il perd encore du mercure, et laisse comme résidu une masse pâteuse, molle, mais durcissant après 2 ou 3 heures. Ce nouveau produit renfermait 43 % de cuivre. Soumis à la compression énergique de la presse hydraulique il nous a laissé du cuivre métallique à 88 % environ. Ainsi donc, chose curieuse, uniquement par le fait d'élever la température jusqu'à 135° environ, l'amalgame de cuivre subit une modification totale très bizarre, et ses propriétés à la compression varient énormement. Nous avons commencé une étude systématique de ce phénomène, et voici les résultats auxquels nous avons abouti.

1° Nous sommes partis de l'amalg. à 14 %, et avons étudié sa conduite aux différentes températures. Pour cela, 5 à 6 grs d'amalg. étaient introduits dans un tube d'essai et plongés pendant 30 minutes dans un bain de paraffine maintenu à température constante. Après ce traitement, l'amalgame était comprimé à la main, à la peau de chamois.

Tempér.			
90	3.222 amalg. ont donné	0.528 cuivre,	soit 16.70 %
100	3.926	0.682	17.37
110	2.980	0.532	17.85
115	2.015	0.566	28.10
120	1.811	0.665	36.71
130	2.294	0.932	40.63
170	1.152	0.481	41.77
250	2.521	1.094	43 40

Comprimé à la presse, à 6250 kgs cet amalgame nous a fourni, après un séjour de 30 minutes à 250°, un produit titrant 88 22 % de cuivre. C'est le maximum que nous ayons pu obtenir.

Pendant la chauffe, on remarque que le produit devient pâteux vers 118-120, et est tout à fait liquide à 130.

2° Point de départ : amalgame à 18 %, obtenu par compression à 1000 kgs de l'amalgame à 14 %. Cet amalgame ne se liquéfie pas totalement comme le précédent. Il devient pâteux vers 120-125, en laissant suinter des gouttelettes de mercure. Voici les résultats de la compression à la main :

Température.			
100, 110	rien. L'amalgame reste dur.		
115	2.221 amalg. ont donné	0.560 cuivre,	soit 25.20 %
120	2.714	0.942	34.70
130	1.811	0.714	39.44
140	2.727	1.024	40.21
170	2.630	1.100	41.82
250	2.002	0.875	43.75

A la presse hydraulique, nous avons obtenu dans les mêmes conditions que ci-dessus, un amalgame titrant 93.—% de cuivre.

3° Point de départ : amalgame à 21.80 %.

Cet amalgame devient, comme les autres, pâteux vers 120; il ne se liquéfie pas. Voici les résultats obtenus à la main :

Température.			
100, 110	rien.		
115	3.035 amalg. ont donné	0.692 cuivre.	soit 22.81 %
120	1.617	0.542	32.88
130	1.232	0.457	37.10
140	2.721	1.070	39.32
170	2.819	1.186	42.07
250	1.047	0.465	44.41

La transformation de cet amalgame, nulle encore à 115, se produit brusquement vers 118; et à 120, l'état pâteux est déjà atteint.

En comprimant à la presse hydraulique à 6250 kgs. de l'amalgame chauffé à 250, nous avons obtenu un produit ne renfermant plus que 4 ½ % de mercure, soit donc du cuivre presque pur.

4° Point de départ : amalgame à 24.10 % : Hg Cu. Cet amalgame est un peu plus résistant que les précédents. Il ne devient pâteux que vers 125, et ne se liquéfie pas. Ci-après les résultats.

Température.			
100, 110, 115	rien.		
120	3.139 amalg. ont donné	0.942 cuivre,	soit 30.—%
130	2.725	0.976	35.81
140	2.918	1.108	37.95
170	2.887	1.212	41 99
250	2.968	1.362	45.90

A la presse hydraulique, nous avons obtenu du cuivre à 97.10 %, ne renfermant donc presque plus de mercure.

5° Après avoir examiné les amalgames solides, nous avons également examiné des amalgames liquides. Voici les résultats obtenus avec un produit contenant 7.5 % de cuivre.

Tempér.			
100	2.479 amalg. ont donné	0.434 cuivre,	soit 17 11%
110	2.509	0.450	17.95
115	2.722	1.111	40.81
120	2.914	1.204	41.32
170	2.662	1.111	41.75
250	2 031	0.853	42.—

A la presse, nous n'avons pas pu dépasser 82.50 de cuivre. Cet amalgame retient donc encore beaucoup de mercure.

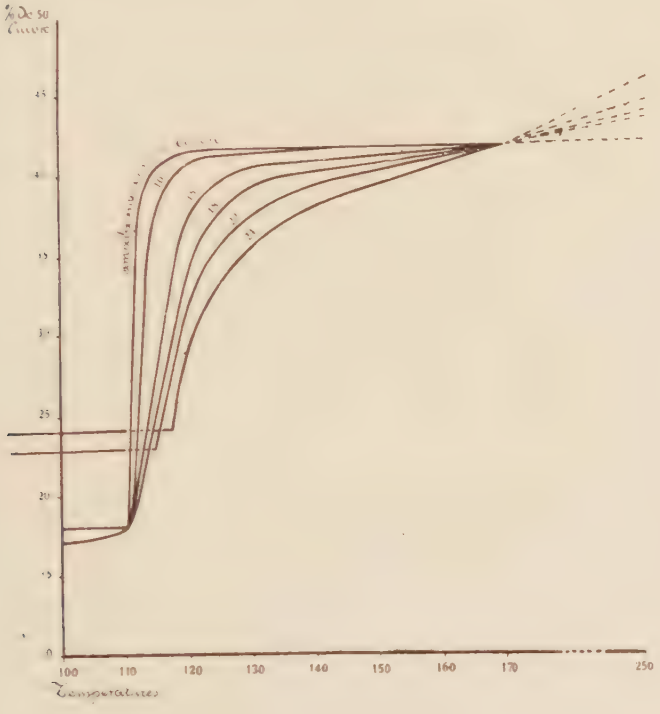
6° Enfin, voici les résultats donnés par un amalgame pâteux à 10 % de cuivre.

Tempér.			
100	2.764 amalg. ont donné	0.477 cuivre,	soit 17.24%
110	2.980	0.532	17.85
115	1.710	0.633	37.02
120	1.917	0.787	41.05
170	1.881	0.790	41.97
250	1 620	0.679	41.93

A la presse hydraulique, nous avons obtenu 84.72 % de cuivre.

L'examen de tous ces résultats nous fournit quelques renseignements intéressants. D'abord, il saute aux yeux qu'à 110, tous les amalgames sont encore absolument inaltérés. C'est après cette température que commencent les transformations. Celles-ci sont d'autant plus rapides que l'amalgame est moins riche en cuivre. Ainsi le produit à 7.5 % a déjà presque atteint son maximum de transformation à 115, endéans une variation de température ne dépassant pas 5 degrés. Au contraire, l'amalgame à 24 % voit ses transformations s'effectuer beaucoup plus lentement : encore nulles à 115, elles progressent de façon beaucoup moins brusque. Du reste, la simple vue du diagramme ci-après montrera encore plus clairement ces différences. Ensuite,

nous voyons encore que, vers 170°-180° tous les amalgames ont atteint environ la même teneur en cuivre : 42 %. Et puis après, nous constatons que certains pourcentages montent encore, tandis que d'autres restent stables, jusqu'à la température maximum de 250°. Nous assistons donc ici à un bizarre phénomène d'hystérésis, puisque les maximums atteints sont en rapport avec les points de départ : l'amalgame à 7.5 % ne dépasse pas 42 % à la main et 82.5 à la presse, tandis que nous voyons l'amalgame à 24 % s'avancer jusqu'à respectivement 45.90 et 97.10 % de cuivre. L'expérience nous a montré qu'une température de 250° suffisait pour obtenir tous ces maximums. Nous ne les avons jamais dépassés, même en chauffant à 300 et 320, où une quantité notable de mercure distille déjà.



En résumé, nous constatons que l'amalgame initial Hg_2 Cu donne naissance à un autre produit, renfermant en moyenne

44 % de cuivre. Comme le mercure qui filtre à travers la peau de chamois ne renferme pas de mercure, nous en concluons que, vers 120, s'établit la curieuse réaction dont voici la formule :

$$5\ Hg_2\ Cu = 8\ Hg + Hg_2\ Cu_5.$$

En plus, soumis à une compression énergique, cet amalgame $Hg_2\ Cu_5$ renfermant 44 % de cuivre, perd tout son mercure, et nous écrivons donc comme phase finale de la réaction :

$$Hg_2\ Cu_5 = Hg_2 + Cu_5.$$

La *durée* de la chauffe ne paraît pas enfluer sur les modifications subies par l'amalgame de cuivre.

Refroidissement de l'Amalgame de Cuivre

Après avoir étudié la sensibilité à la chaleur des amalgames de cuivre, nous avons étudié leur refroidissement. Pendant celui-ci, nous voyons se produire en sens inverse les phénomènes que nous avons remarqués pendant la chauffe : le cuivre et le mercure se recombinent peu à peu, et cela, d'autant plus rapidement que l'amalgame contient plus de mercure. Cette recombinaison s'effectue par étapes. Ainsi, l'amalgame à 15 %, qui, directement après la chauffe, nous fournissait un produit à 44 % de cuivre, voit ses constituants se recombiner lentement pendant les 6 premières heures. A ce moment, on n'obtient plus, par compression à la main, qu'un amalgame à 37-38 % environ, et celà jusqu'à la 18e heure du refroidissement. Alors, la courbe fléchit brusquement, et à la 30e heure, nous n'arrivons plus qu'à un produit à 18 %, qui est le produit de refroidissement final. En effet, même après 15 jours de refroidissement, nous obtenions toujours ce produit à 18 %. La recombinaison du cuivre et du mercure ne nous ramène donc pas à notre point de départ de 15 %.

Cette composition finale correspond à la formule $Hg_3 Cu_2$, qui exige 17.50 % de cuivre, tandis que le palier à 38 % semble rappeler un stade $Hg Cu_2$, qui demanderait 39.78 % de cuivre.

La reconstitution de l'amalgame de cuivre est un peu plus rapide, si l'on part d'un amalgame à 10 %. Elle est au contraire, plus lente si l'on part du produit à 22 %.

Pour effectuer ces expériences de refroidissement, nous commencions par chauffer notre amalgame à 250°. Puis, nous l'abandonnions, sur des verres de montre, au refroidissement à la température ordinaire du laboratoire, soit 18 à 20°. A intervalles réguliers, nous prélévions un échantillon que nous soumettions à la compression à la main.

Du reste, voici nos résultats :

A) Amalgame à 10 %.

Directement après la chauffe, nous avons obtenu 42 % de cuivre.

Après 2 heures :	1.4420 amalg. ont donné	0.547 cuivre, soit	37.93 %
4	1.414	0.512	36.21
6	1.494	0.525	35.14
8	1.800	0.627	34.83
12	0.865	0.297	34.34
18	1.675	0.564	33.67
24	3.087	0.587	19.02
30	3.218	0.580	18.02
48	2.532	0.452	17.81
5 jours :	2.722	0.485	17.80

Nous constatons donc l'existence de deux chutes rapides : tout de suite après la chauffe, et entre la 18e et la 24e heure, — et celle de deux paliers : le premier au Stade Hg Cu_2 environ (37.34 % de cuivre) d'une durée de 12 heures, le second au stade Hg_3 Cu_2 (17.80 % de cuivre), et d'une durée illimitée.

B) Amalgame à 15 %.

Après la chauffe :			44.— %
Après 2 heures :	1.444 amal. ont donné	0.552 Cu, soit	38.23
4	1.952	0.734	37.60
6	2.310	0.867	37.53
8	2.246	0.832	37.04
12	1.832	0.678	37.01
18	1.302	0.482	37.01
24	2.347	0.672	28.63
30	3.924	0.724	18.45
48	1.967	0.357	18.15
72	2.384	0.431	18.12
10 jours	1.887	0.337	17.86

Comme dans le cas précédent, la première chute se produit après la chauffe, et la seconde après la 18e heure. Les paliers se présentent également aux mêmes endroits et dans les mêmes

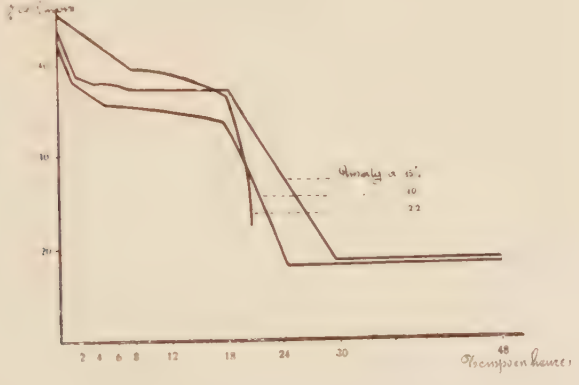
conditions. La seule différence, c'est que l'allure de la courbe de refroidissement — voir le diagramme plus loin — est un peu moins rapide.

C) Amalgame à 22 %.

Après la chauffe :			45.—%
Après 2 heures :	1.592 amalg. ont donné	0.676 grs Cu, soit	43.45
4	1.722	0.732	42.09
6	1.492	0.612	40.92
8	1.555	0.607	39.04
12	1.414	0.544	38.47
18	1.557	0.564	36.22
24	Rien. L'amalgame est revenu à son état primitif, solide et incompressible à la main.		

L'allure de la courbe est ici beaucoup plus lente. Le premier palier ne se manifeste que par un ralentissement de la courbe. Mais la chute principale se produit toujours après la 18e heure, et nous ramène ici, à notre point de départ : l'amalgame solide à 22 %.

Le diagramme que voici nous montre l'allure de ces courbes intéressantes.



Tels sont donc les faits que nous avons observés en étudiant le refroidissement de l'amalgame de cuivre chauffé. Nous avons remarqué également que, vers la 24e heure, cet amalgame

devient cristallin. Mais ces faits nous paraissent intéressants surtout par l'interprétation que l'on peut leur donner. Ne démontrent-ils pas que le cuivre peut exister dans le mercure à deux états différents, de combinaison et de dissolution? Après la chauffe, le cuivre se trouve certainement dans le mercure à l'état de simple dissolution. En pourrait-il être autrement, puisque une pression suffisamment forte chasse tout le mercure, et nous abandonne le corps dissous presque à l'état de pureté?

Cependant, cette dissolution n'est qu'un état passager. Elle provient d'une combinaison, qu'il suffit de chauffer à 120 ou 130°, pour la détruire et la transformer en dissolution. Inversement, cette combinaison se reforme peu à peu pendant le refroidissement, au sein de la dissolution abandonnée à elle-même. Cette reconstitution a lieu par paliers — les diagrammes précédents nous l'ont montré — et le stade final est l'amalgame $Hg_3 Cu_2$, composé cristallin et de composition constante. Après 30 heures de refroidissement, cet amalgame existe dans la masse, côte à côte avec un léger excès de mercure, qu'une faible compression réussit à chasser.

La reconstitution de la combinaison nous a paru être également fonction de la température. Ainsi, on ralentit considérablement cette reconstitution en maintenant l'amalgame — aussitôt après la chauffe — dans la glace. A cette température de O°, la recombinaison s'effectue beaucoup plus lentement, ainsi que le montrent les résultats suivants :

Après la chauffe :			44.—%
Après 2 h^s :	1,532 gr. amalg.	ont donné 0.662 cuivre	soit 43 21
4	0.972	0.412	42.40
6	1.107	0.464	41.91
8	1.155	0.463	40.10
10	1.969	0.790	40.10

Cette expérience a été faite au moyen d'amalgame à 15 %.

Compression de l'amalgame de cuivre chauffé

Nous avons étudié la compression de l'amalgame de cuivre à 15 % chauffé, donc à l'état de dissolution.

Comme cet amalgame est excessivement visqueux, les résultats que nous avons obtenus ne nous paraissent pas tous d'une exactitude absolue. Aussi les mentionnons-nous seulement à titre documentaire. Nous n'avons notamment obtenu aucun résultat vraisemblable pour les petites compressions. A 1250 k^{os} par cm^2, nous avons eu un échantillon qui titrait 62 % ; à 2500 kgs, 77.12 % ; à 3750 kgs, 82.40 %.

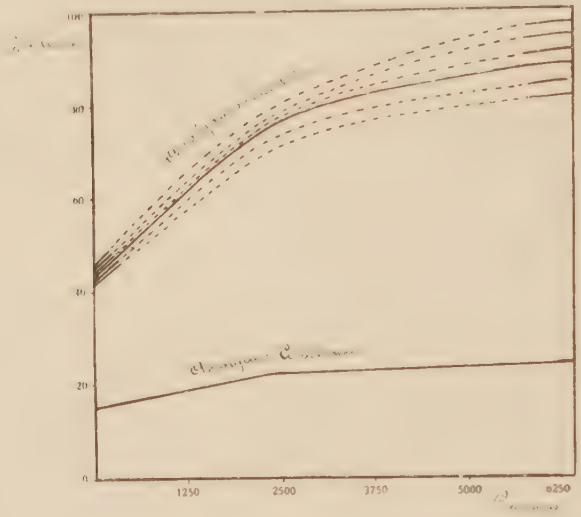
Enfin, le résultat le plus élevé nous a donné 88.22 %, à 6250 kgs. Nous avons déjà indiqué antérieurement qu'il nous a été impossible d'arriver plus haut, en partant de l'amalgame à 14 %, à cause des phénomènes d'hystérésis particuliers à ces composés.

Le maximum obtenu en partant d'un amalgame à 24 % a été de 97.11 % ; tandis que, avec un amalgame à 7.5 %, nous n'avons pas dépassé 82 %.

Ci-joint le diagramme qui nous montre l'allure des 2 courbes, l'une pour l'amalgame-combinaison, l'autre pour l'amalgame-dissolution, c.-à-d. celui qui a été chauffé au-delà de 120°.

Nous répétons que la courbe de l'amalgame-dissolution n'est nullement d'une exactitude absolue. Il n'y a que son point de départ : 43 %, et son point d'arrivée : 88.22 % qui nous paraissent être exacts et certains. — Nous mentionnons également

les résultats extrêmes obtenus pour les amalgames à 7.5 %, 10 %, 12 % et 22 %.



Amalgame de cuivre par union directe

Nous retrouvons dans l'amalgame de cuivre préparé par union directe, exactement les mêmes propriétés que dans l'amalgame électrolytique. Si l'union directe a lieu à froid, nous avons l'amalgame-combinaison, avec tous ses caractères. Si au contraire, elle a lieu à chaud, nous aurons l'amalgame-dissolution.

1° L'union directe du cuivre et du mercure se fait assez difficilement à froid. Nous l'avons opérée par la méthode, dite de l'amalgame des postes, qui consiste à broyer ensemble du cuivre réduit, du mercure et de l'acide sulfurique concentré. Après un repos de plusieurs jours, nous avons obtenu ainsi un produit qui, comprimé à la main, renfermait 14 à 15 % de cuivre.

A la presse, nous obtenions l'amalgame Hg Cu, à 24.12 % de cuivre. Ces amalgames avaient la même densité, et en général, les mêmes propriétés que les produits correspondants obtenus électrolytiquement.

2° A chaud, nous avons obtenu l'union des 2 métaux en faisant bouillir ensemble du cuivre réduit et du mercure. L'amalgame, débarrassé de l'oxyde de cuivre formé pendant l'ébullition, était identique à l'amalgame dissolution que nous connaissons déjà. Comme l'union avait eu lieu en présence d'un grand excès de mercure, nous n'avons pas obtenu plus de 41 % à la main, et 80.50 % à la presse, chiffres que nous regardons comme les limites inférieures de la solubilité du cuivre dans le mercure.

Abandonné au refroidissement, cet amalgame dissolution se transformait en amalgame-combinaison, de la façon que nous avons déjà signalée et étudiée en détail.

Densité des amalgames de cuivre

Nous avons également étudié les variations de la densité des amalgames de cuivre, et cette étude nous fournit encore un second argument en faveur de notre thèse. Le cuivre peut exister dans le mercure sous deux états différents : combinaison et dissolution.

En effet, la densité de l'amalgame à 15 % varie considérablement avec l'état de l'amalgame. Avant la chauffe, nous l'avons trouvée égale à 13.22, supérieure à la théorie, qui est de 12.623. Au contraire, si l'on prend la densité *du même échantillon d'amalgame,* tout de suite après sa transformation par la chaleur, on constate qu'elle n'est plus que de 12.63, c.-à-d. rigoureusement égale à la densité théorique. N'est-ce pas la preuve que le produit, de combinaison qu'il était, combinaison avec contraction de volume est devenu simple dissolution, simple mélange, sans variation de volume ?

On peut même suivre sur la densité, les changements que nous avons déjà étudiés par l'analyse chimique, pendant le refroidissement de l'amalgame. La recombinaison du cuivre et de mercure s'accompagne d'une contraction de volume, qui se traduit par une augmentation de la densité.

Celle-ci, après 2 heures, acquiert une valeur de 12.74 puis reste à peu près constante jusqu'à la 18e heure, où elle est de

12.78. A ce moment, elle augmente brusquement, et nous la retrouvons, à la 30e heure, supérieure à sa valeur initiale, à 13 33. C'est donc bien que la recombinaison du cuivre et du mercure s'effectue avec contraction de volume. La densité de l'amalgame $Hg_3\ Cu_2$ est même relativement supérieure à celle des autres combinaisons du cuivre et du mercure, Elle est de 13.26, alors que celle de l'amalgame $Hg_2\ Cu$, à l'état combiné n'est que de 13 22. Théorie pour $Hg_3\ Cu_2$: 12 46.

La densité du produit $Hg_2\ Cu_5$ est également sujette à variation. Prise sur un échantillon, comprimé tout de suite après la chauffe, elle est de 11.18, égale à la densité théorique, de 11.16. Puis, peu à peu, au fur et à mesure que le cuivre et le mercure se recombinent, on la voit augmenter peu à peu, pour acquérir finalement une valeur de 12.—.

*
* *

Conclusions

De ces expériences sur l'amalgame de cuivre, nous tirerons les conclusions suivantes :

1° Le cuivre se dissout dans le mercure en donnant deux séries de composés : dans la 1e, il se trouve à l'état de cuivre métallique : " composés-dissolution „ ; dans la 2e, à l'état d'amalgame : " composés-combinaison „. Les composés dissolution s'obtiennent en réalisant l'union du mercure et du cuivre à une température supérieure à 125°, ou en chauffant à cette température des composés-combinaison. Les composés dissolution ne sont pas stables : le mercure et le cuivre se recombinent lentement à la température ordinaire, plus lentement encore à basse température. Le terme de leur recombinaison est un amalgame défini à 17.50 % de cuivre de formule $Hg_3\ Cu_2$.

Les amalgames-combinaison se forment avec contraction de volume. Les amalgames-dissolution se forment sans variation de volume, et présentent la densité théorique.

2° La différence de sensibilité à la pression des amalgames de cuivre ne dépend pas de la façon — union directe ou électrolyse — dont ces amalgames ont pris naissance. Cette différence est en corrélation uniquement avec la température. Des amal-

games préparés à froid sont très résistants à la pression. Au contraire, des amalgames préparés à chaud — ou des amalgames préparés à froid et chauffés à une température suffisante, sont très peu résistants à la pression. Il est même possible, dans certaines conditions, de chasser presque tout le mercure des amalgames en question. Toutefois, ce phénomène n'est pas permanent, car les amalgames dissolution sont instables, et se retransforment en amalgames-combinaison.

3° Pour les amalgames-combinaison, le corps stable aux plus hautes pressions est le composé Hg Cu Les amalgames-dissolution, au contraire, perdent tout leur mercure à des pressions suffisantes et laissent comme résidu du cuivre pur, ou presque.

RÉSUMÉ

Nous avons donc, en notre travail, étudié l'effet de la compression sur douze amalgames. Ces expériences nous ont montré que, par une compression suffisamment forte, on arrivait à un amalgame dont la composition restait constante, même à des compressions supérieures. Nous avons appelé ce composé : l'amalgame limite, et lui avons reconnu, pour nos différents métaux, les formules suivantes :

$Ag_2\ Hg_3$, Pb Hg, Sn_8 Hg, Tl_{10} Hg, $Zn_5\ Hg_2$. Cd Hg_3 et $Cd_2\ Hg_5$, $Mg_2\ Hg_3$, Cu Hg, $Mn_2\ Hg_5$, $Co_5\ Hg_2$.

En considérant les courbes de compression des différents amalgames, nous avons remarqué que ces courbes montaient en ligne droite. Nous en concluons que ces amalgames ne sont pas des composés définis, mais seulement des mélanges

Nous avons également remarqué que les amalgames obtenus par compression à la main, étaient parfois différents, selon que l'amalgame en question était préparé électrolytiquement, c.-à-d. à froid, ou par union directe à chaud. Nous en déduisons que la température à laquelle se fait l'union du mercure et du métal. a une influence sur la structure moléculaire de l'amalgame, Pourtant, sauf chez le cadmium et le cuivre, cette différence de sensibilité à la pression n'est généralement pas persistante : et nous voyons les deux courbes de compression se confondre vers la pression de 300-400 kgs par cm^2.

Qu'il nous soit permis de mentionner encore une constatation curieuse : il paraît y avoir un lien entre la densité et la résistivité de l'amalgame à la pression. Quand la densité est supérieure à la théorie, on constate que l'amalgame électrolytique préparé à froid est plus résistant que l'amalgame d'union directe préparé à chaud. Exemple : argent, zinc, cadmium ; lorsque la densité est égale à la densité théorique, les 2 amalgames ont la même compressibilité : plomb, bismuth, thallium. Enfin, quand la densité est inférieure à sa valeur théorique, c'est l'amalgame d'union directe qui présente la plus grande

résistance à la pression : étain. Font exception à cette règle le cuivre et l'antimoine, où la compressibilité des 2 amalgames est la même malgré des valeurs anormales de la densité : trop grande pour le cuivre, trop faible pour l'antimoine.

Ce parallélisme bizarre entre les 2 propriétés nous a paru mériter de ne pas être passé sous silence.

De plus, remarquons encore que les amalgames se formant avec augmentation de volume sont ceux où le mercure s'unit à des éléments à caractère métalloïdique, tels que l'étain, l'antimoine et le manganèse.

Au contraire, se forment avec contraction de volume les amalgames des métaux nettement électro-positifs, tels que le magnésium, l'argent, le cobalt, le zinc et le cadmium.

En résumé, les amalgames extrêmes que nous avons préparés pour chaque métal répondent aux compositions suivantes :

	Main	Presse (6250 kgs)
E :	$Ag_3\ Hg_7$	$Ag_2\ Hg_3$
U D :	$Ag\ Hg_3$	
	$Hg\ Pb$	$Hg\ Pb_2$
E :	$Sn_5\ Hg_3$	$Sn_6\ Hg$
U D :	$Sn_5\ Hg_4$	
	$Sb_9\ Hg_4$	Sb
	$Tl_5\ Hg$	$Tl_{10}\ Hg$
	$Bi_2\ Hg$	Bi
E :	$Zn\ Hg$	$Zn_5\ Hg_2$
U D :	$Zn_3\ Hg_2$	
E :	$Cd_2\ Hg_7$	$Cd\ Hg_3$
U D :	$Cd\ Hg_3$	$Cd_2\ Hg_5$
	$Mn\ Hg_4$	$Mn_2\ Hg_5$
	$Co\ Hg_3$	$Co_5\ Hg_2$
	$Mg\ Hg_3$	$Mg_2\ Hg_3$
Froid :	$Cu_2\ Hg$	$Cu\ Hg$
Chaud :	$Cu_5\ Hg_2$	Cu

Ces expériences nous ont également permis d'évaluer par comparaison la pression fournie à la main, à une valeur de 5 à 6 kgs. par cm^2 environ.

Nous avons également constaté que certains amalgames, ceux de bismuth, d'antimoine, et, dans certains cas, de cuivre, perdaient tout leur mercure, et laissaient comme résidu du métal presque pur.

Nous pouvons exprimer par un diagramme la compression de tous nos amalgames. Nous y porterons en abscisses les pressions en kilogrammes par centimètre carré, et en ordonnées, les nombres d'atomes de métal de chaque combinaison rapportés à cent atomes de mercure. Ce diagramme nous montrera l'effet de la compression sur nos différents amalgames

Nous avons enfin étudié en détail l'action de la température sur l'amalgame de cuivre. Nous avons montré ainsi, en nous appuyant également sur des observations de densité, que le cuivre et le mercure pouvaient exister côte à côte à deux états différents : de combinaison et de simple dissolution. Cette différence dépend uniquement de la température à laquelle se fait l'union des 2 métaux. Enfin, nous avons montré que le stade combinaison était stable, alors que le stade dissolution était instable. — Nous avons rencontré une propriété analogue chez le cadmium, où la température aurait également une influence sur la structure moléculaire de l'amalgame.

Vu et approuvé :
Nancy, le 9 janvier 1912.
Le Doyen,
G. FLOQUET.

Vu et permis d'imprimer :
Nancy, le 10 janvier 1912.
Le Recteur de l'Académie,
Ch. ADAM
CORRESPONDANT DE L'INSTITUT.

BIBLIOGRAPHIE

A. — OUVRAGES GÉNÉRAUX.

Crookewitt,	Journal für Praktische Chemie, 45-87, 1848. Jahresbericht 1847-1848.
Joule,	Chemical Society, 2-1-378, 1863.
Schumann,	Wiedem. Annalen, 43-405, 1891.
Kerp und Böttger,	Z. anorg. Chemie, 25-1, 1900.
De Souza,	Berichte, 9-1050, 1876.
Merz und Veith,	Berichte, 14-1438, 1881.
Schönbein,	An. Ph. Ch. Poggendorf, 112-445, 1861.
Pettenkofer,	Jahresbericht, 1036, 1847-1848.

B. — OUVRAGES PARTICULIERS.

Pouschine, Z. für anorg. Chemie, 36-201, 1903 : Courbes de fusibilité, forces électromotrices et microstructure des amalgames de Bi, Sn, Pb, Zn, Cd et Cu.

Van Heteren, Z. für anorg. Chemie, 1904 : Études sur l'amalgame d'étain.

Férée, Thèse présentée à l'Université de Nancy, en 1899, sur la compressibilité des amalgames de Ni, Co, Fe, Mo, Cr, et les propriétés des métaux retirés de leurs amalgames.

Moniteur scientifique 3-7-312, 1877 : sur l'amalgame des postes.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITION

DONNÉE PAR LA FACULTÉ :

LES COMPOSÉS ORGANOMAGNÉSIENS

Vu et approuvé :
Nancy, le 9 janvier 1912.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
G. FLOQUET.

Vu et permis d'imprimer :
Nancy, le 10 janvier 1912.
Le Recteur de l'Académie de Nancy,
Ch. ADAM
CORRESPONDANT DE L'INSTITUT.